TETRA-TERT-BUTYL-TETRAHEDRAN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

STEPHAN PFRIEM

aus Ilmenau

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

TETRA-TERT-BUTYL-TETRAHEDRAN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

STEPHAN PFRIEM

aus Ilmenau

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am	....20.06.1978....
Tag der mündlichen Prüfung am	....05.07.1978....
Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Maier
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H. Perst

		Seite
	EINLEITUNG	1
1	Problemstellung	
2	Synthesekonzeption	
	ALLGEMEINER TEIL	10
1	Synthese von Tri-tert-butyl-cyclopentadienonen	10
1.1	Tert-butylsubstituierte Fünfring-Vorstufen	
1.1.1	3,5-Di-tert-butyl-cyclopent-3-en-1,2-dion	
1.1.2	2,4-Di-tert-butyl-cyclopentadienon	
1.2	1,3,4-Tri-tert-butyl-cyclobut-3-en-1,2-dicarbonsäureanhydrid	
1.2.1	Darstellung von Di-tert-butyl-acetylen	
1.2.2	Darstellung von Tri-tert-butyl-cyclobuten-dicarbonsäureanhydrid	
1.2.3	Photolyse von Tri-tert-butyl-cyclobuten-dicarbonsäureanhydrid	
2	Tetra-tert-butyl-cyclopentenone - Funktionalisierung sterisch gehinderter α,β-ungesättigter Ketone	22
2.1	Darstellung von Tetra-tert-butyl-cyclopentenonen	
2.1.1	2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-cyclopent-2-en-1-on	
2.1.2	2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-cyclopent-3-en-1-on	
2.2	Funktionalisierung von Tetra-tert-butyl-cyclopentenon	
2.2.1	Bromaddition	
2.2.2	Substitution der Wasserstoffatome durch Halogenatome	
2.2.3	Reduktion der Carbonylgruppe	
3	2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-cyclopentadienon	38
3.1	Bromierung von Tri-tert-butyl-cyclopentadienonen	
3.2	Dehydrobromierung	

Seit

4	Substitution des Halogenatoms von 2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-cyclopentadienon	50
4.1	Reaktion mit tert-Butyl-cupraten-(I)	
4.2	Reaktion mit tert-Butyl-lithium - Einfluß des Lösungsmittels	
4.3	Mechanismus der Bildung von Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon	
4.4	Syntheseoptimierung	
5	Synthese von Tetra-tert-butyl-tetrahedran durch Photolyse von Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon	71
5.1	IR-spektroskopische Untersuchung der Photolyse	
5.2	NMR-spektroskopische Untersuchung der Photolyse	
5.3	Präparative Photolyse	
5.4	Physikalische Eigenschaften von Tetra-tert-butyl-tetrahedran	
5.5	Mechanismus der Photolyse	
5.5.1	Photolyse von Tetra-tert-butyl-tricyclopentanon	
5.5.2	Photolyse von Tetra-tert-butyl-cyclopropenylketen	

C	ZUSAMMENFASSUNG	102
D	EXPERIMENTELLER TEIL	105
E	SPEKTREN	151
F	LITERATURVERZEICHNIS	167

A EINLEITUNG

Griechische Mathematiker entdeckten bereits im 5. Jahrhundert vor Christus die regelmäßigen Polyeder. Auf der Basis solcher, der mathematischen Einbildungskraft entstammenden, idealen Körper entwarf Platon eine Korpuskulartheorie der Materie. Danach baut sich die Welt aus den vier Elementen Erde, Wasser, Luft und Feuer auf, deren Elementarteilchen die räumliche Gestalt eines Hexaeders, Ikosaeders, Oktaeders bzw. Tetraeders besitzen.

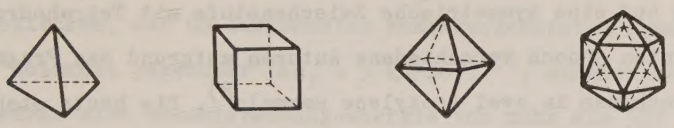


Abb. 1 Platonische Körper

So liest sich die Beschreibung des Tetraeders bei Platon[1)] folgendermaßen: "Werden aber vier gleichseitige Dreiecke nach je drei Flächenwinkeln verbunden, so bilden sie einen körperlichen Winkel, welcher der aufsteigenden Größe nach zunächst auf den stumpfesten der Flächenwinkel folgt; und sind so deren vier zustande gebracht, so tritt damit die erste Gattung eines körperlichen Gefüges ins Leben, das dann geeignet ist, ein kugelförmiges Ganzes in gleiche und ähnliche Teile zu zerlegen (d. h. das Tetraeder)."

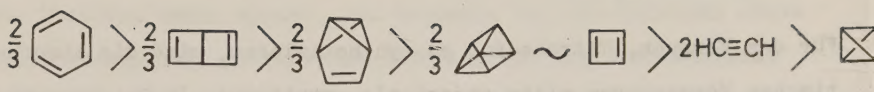
Der ästhetische Reiz des tetraedrischen Teilchens stimulierte den Chemiker immer wieder, den Nachweis für die Existenz eines Tetraedermoleküls zu erbringen. Noch bevor die tetraedrische Struktur an P_4-Molekülen durch Elektronenbeugung aufgeklärt werden konnte[2], vermeldeten BEESLEY und THORPE[3] die erfolgreiche Synthese eines Kohlenstoff-Tetraeders. Ihre Vorschrift für die Darstellung von 4-Methyl-tricyclo[1.1.0.$0^{2,4}$]butan-1,2,3-tricarbonsäure ließ sich jedoch nicht reproduzieren[4]. Auch das von MASAMUNE und KATO[5] berichtete Diphenylderivat eines Tricyclo[1.1.0.$0^{2,4}$]butan[+] stellte sich als Irrtum heraus[6,7].

Hinweise auf eine symmetrische Zwischenstufe mit Tetrahedrangerüst konnten jedoch verschiedene Autoren aufgrund des Fragmentierungsschemas in zwei Acetylene sammeln[8]. Bis heute steht jedoch der spektroskopische Nachweis oder die Isolierung eines Tetrahedrans noch aus[9, 10].

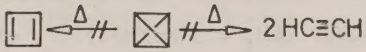
[+] Im folgenden als Tetrahedran bezeichnet.

1 Problemstellung

Für den Versuch, Tetrahedran zu synthetisieren, sind die theoretischen Voraussagen alles andere als ermutigend. Im Tetrahedrangerüst weichen die Bindungswinkel am C-Atom so stark vom normalen Tetraederwinkel ab, daß ein solches Molekül per definitionem das gespannteste Cycloalkan ist aufgrund der inhärenten Spannungsenergie, also sehr instabil sein muß[10]. Nahezu übereinstimmend wird für das unsubstituierte Tetrahedran eine Bildungsenthalpie (ΔH_f) von 540 - 573 kJ/mol (neuere Rechnungen)[11-13] angegeben. Stellt man diesem Wert die Bildungsenthalpie eines hypothetischen, aus CH-Inkrementen zusammengesetzten spannungsfreien Moleküls gegenüber (ΔH_f = 3 kJ/mol)[13], erkennt man, daß Tetrahedran eine Gesamtspannungsenergie von mehr als 537 kJ/mol, also 89 bis 95 kJ/mol pro Bindung, besitzt. Zwar entspricht dies ungefähr dem Doppelten der Spannungsenergie eines Bicyclobutanmoleküls (264 kJ/mol)[13], aber die von der Winkeldeformation herrührende Destabilisierungsenergie pro C-Atom von mehr als 134 kJ/mol wird von keiner anderen Kohlenstoffverbindung erreicht[10]. Tetrahedran ist deshalb 121 - 293 kJ/mol[12-14] energiereicher als sein Isomer Cyclobutadien bzw. 75 - 109 kJ/mol energiereicher als zwei Acetylenmoleküle[13]. Dies illustriert recht anschaulich eine von SCHULMAN und VENANZI aufgestellte Reihe abnehmender Stabilität unter Einbeziehung der verschiedenen Valenzisomere des Benzols[13]:



Besteht bei diesen vorausgesagten thermodynamischen Daten überhaupt eine Hoffnung, Tetrahedran zu isolieren? Gibt es also kinetische Barrieren gegenüber dem spontanen Zerfall in zwei Acetylene oder gegenüber der Isomerisierung zu Cyclobutadien? Beide Reaktionsmöglichkeiten wurden beobachtet[8, 15];



sie sind jedoch als konzertierte Prozesse thermisch orbitalsymmetrieverboten, was für das einmal hergestellte Tetrahedrangerüst eine endliche Halbwertszeit zur Folge haben könnte (vgl. Stabilität von Prisman gegenüber Benzol).

Ein alternativer Reaktionsweg des Zerfalls von Tetrahedran ist der homolytische Bruch einer Bindung und Ausbildung eines Diradikals, das entweder zu Cyclobutadien isomerisiert oder über ein Cyclopropenylcarben als Zwischenstufe zwei Acetylene ergibt[12].

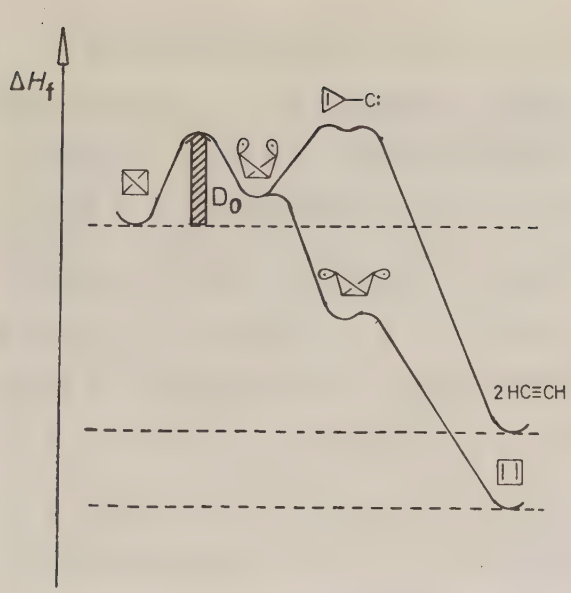


Abb. 2 Berechnete Bildungsenthalpien

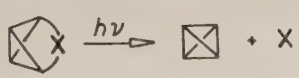
Die Stabilität des Ausgangsmoleküls hinge damit von dem Betrag der Dissoziationsenergie D_0 ab. Allerdings ist zu erwarten, daß D_0 relativ klein ist, da beim Übergang vom Tricyclus zum bicyclischen Diradikal die freiwerdende Spannungsenergie in der Größenordnung der Bindungsenergie von C-C-Bindungen liegt[10]. Rechnungen von KOLLMAR[12] ergeben für D_0 = 71 kJ/mol, während SCHULMAN und VENANZI[13] für D_0 mindestens 75 kJ/mol finden. Tetrahedran liegt demnach auf der Potentialhyperfläche in einer Potentialmulde, deren Tiefe nicht genau bestimmbar ist. Ein spektroskopischer Nachweis oder eine Isolierung bei tiefer Tem-

peratur wird von den Autoren daher nicht ausgeschlossen.

In dieser Hinsicht interessieren die berechneten Eigenschaften von Tetrahedran. Die C-C-Bindung mißt 149.8 pm und unterscheidet sich nur geringfügig von der Brückenkopfbindung in Bicyclobutanen. Im IR-Spektrum sind keine außergewöhnlichen Schwingungen zu erwarten, da die Kraftkonstanten denen normaler Kohlenwasserstoffe entsprechen[13]. Für die C-C-Bindung wird etwa 90 % p-Charakter errechnet (mehr als für die C-C-Bindungen in Cyclopropan); entsprechend hohen s-Charakter hat die Bindung zum Substituenten am Ringgerüst. WELTNER[16] postuliert für das Tetrahedran die Eigenschaft von Acetylen, die sich auch in der berechneten Kopplungskonstante J_{C-H} = 240 Hz (vgl. Acetylen: J_{C-H} = 251 Hz) manifestieren sollte. Wegen seiner gespannten Bindungen besäße Tetrahedran andererseits aber starke Lewis-Base-Aktivität und würde bereits von Wasserspuren protoniert werden[17].

2 Synthesekonzeption

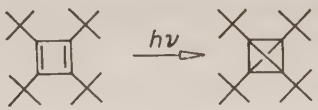
Neuere Arbeiten[9, 15] zur Synthese von Tetrahedran gingen von Vorstufen mit vorgebildetem Bicyclobutangerüst aus, die photochemisch eine stabile Abgangsgruppe abspalten können. Das entstehende Diradikal sollte den Ring zum Tricyclus schließen; diese Annahme unterstützen Rechnungen von BÖHM und GLEITER[18].



Bisher war solchen Versuchen allerdings der Erfolg versagt geblieben[19, 20].

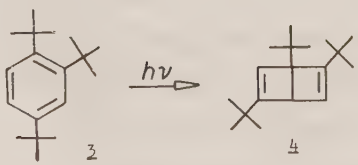
Die Spaltung der Bindung zur Abgangsgruppe ist begleitet vom Bruch der zentralen Bicyclobutanbindung, wodurch diese Gerüstformation verlorengeht. Auch die Einführung von Substituenten am Tetrahedrangerüst scheint nach den bisherigen Erfahrungen nur das Diradikal zu stabilisieren, wirkt also einer Bildung des Tricyclus entgegen. Rechnungen zeigen, daß allenfalls eine Substitution durch Lithiumatome die Spannungsenergie im Tetrahedrangerüst verringert und dessen Bildung begünstigt[21]. Ein

völlig anderes Bild ergibt sich, wenn man die Synthese eines Tetrahedranderivates durch Valenzisomerisierung aus Cyclobutadien konzipiert; dies wäre nach den Orbitalsymmetrieregeln ein photochemisch erlaubter $[\pi^2a + \pi^2a]$-Prozess. Sterisch anspruchsvolle Gruppen behindern in diesem Fall nicht nur eine Dimerisierung der Ausgangssubstanz[22], sondern begünstigen den Übergang zum Tricyclus. Die Substituenten würden dadurch aus der periplanaren ekliptischen in die günstigere, sphärische Anordnung gebracht. Molekülmodelle lassen für das vierfach tert-butylsubstituierte Cyclobutadien 1 den größten Effekt erwarten.



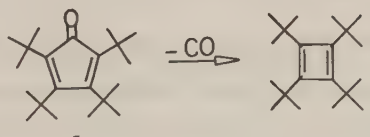
1 2

Für diese sterisch unterstützte Photoisomerisierung steht die erfolgreiche Valenzisomerisierung von Benzol 3 zu Dewarbenzol 4 Pate[23].



3 4

In Analogie zur Darstellung von Tri-tert-butyl-cyclobutadien[24] sollte Tetra-tert-butyl-cyclobutadien (1) durch photochemische Decarbonylierung aus Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5) zugänglich sein.



5 1

Ein solches, vierfach tert-butylsubstituiertes Dienon ist noch nicht bekannt. Die bisherigen Synthesewege[25, 26] lassen keine Variation zur Einführung einer zusätzlichen tert-Butylgruppe zu. Zur Synthese dieses ersten Vertreters einer Verbindung mit vier benachbarten, ekliptisch angeordneten tert-Butylgruppen gilt es, neue Reaktionswege zu suchen, die geeignet sind, trotz sterischer Hinderung an hochsubstituierte Vorstufen einen zusätzlichen, sterisch anspruchsvollen Substituenten einzuführen.

B ALLGEMEINER TEIL

1 Synthese von Tri-tert-butyl-cyclopentadienonen

Tert-butylsubstituierte Cyclopentadienone sind bekannte Verbindungen. GARBISCH und SPRECHER[27] stellten gezielt zur Untersuchung des Cyclopentadienonsystems 3-tert-Butyl- und 2,4-Di-tert-butyl-cyclopentadienon her; beide Verbindungen sind bei Raumtemperatur nicht stabil und dimerisieren. Einige Jahre zuvor isolierten HOOGZAND und HÜBEL[26] bei der Synthese hochsubstituierter Benzole als Nebenprodukt 2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon. Eine gezielte Synthese eines vierfach substituierten Cyclopentadienons wurde bisher noch nicht berichtet. Zu seiner Darstellung bieten sich die bekannten di- und tri-tert-butylsubstituierten Cyclopentadienone als wertvolle Ausgangsverbindungen an, da sie aufgrund des antiaromatischen π-Elektronensystems[28] erhöhte Reaktivität besitzen und als planare Moleküle die Anlagerung sterisch anspruchsvoller Gruppen möglicherweise noch zulassen.

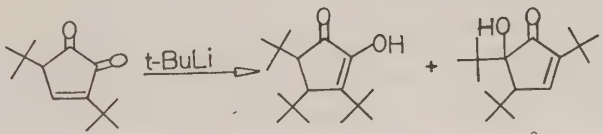
1.1 Tert-butylsubstituierte Fünfring-Vorstufen

Der einfachste Weg zur Darstellung eines vierfach substituierten Cyclopentadienons, nämlich nach dem Modell der Tetracyclonsynthese[29] 2,2,6,6-Tetramethyl-heptan-4-on[30] basenkatalysiert mit 2,2,5,5-Tetramethyl-hexan-3,4-dion[31] zu kondensieren, mißlingt wegen der großen sterischen Hinderung an beiden Substraten[32]. Der Aufbau eines mehrfach substituierten Fünfrings ist besser durch

Ringverengung aus entsprechend substituierten cyclischen Vorstufen zu erreichen. Die gewonnenen Fünfring-Verbindungen sollten möglichst solche funktionellen Gruppen tragen, die eine Umwandlung zum Cyclopentadienon zulassen, nachdem die Substituenten in entsprechender Anzahl eingeführt worden sind.

1.1.1 3,5-Di-tert-butyl-cyclopent-3-en-1,2-dion (6)

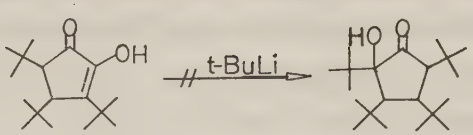
Das Cyclopentendion 6 ist durch Oxidation von 4,6-Di-tert-butyl-1,2,3-tri-hydroxy-benzol[33], Umlagerung und alkalische Spaltung des Oxidationsproduktes in guten Ausbeuten zugänglich[34]. Eine dritte tert-Butylgruppe läßt sich durch Einwirkung von tert-Butyl-lithium bei 200 K in Tetrahydrofuran einführen, wobei man 3,4,5-Tri-tert-butyl-2-hydroxy-cyclopent-2-en-1-on (7) (das 1,4-Addukt) und 2,3,5-Tri-tert-butyl-2-hydroxy-cyclopent-4-en-1-on (8) (das 1,2-Addukt) erhält.



6 7 8

Nicht ganz überraschend liegt 7 nahezu vollständig in der Enolform vor, wodurch eine insgesamt gestaffelte Anordnung aller Substituenten erreicht wird. Leider erweist sich dies als großer Nachteil im Hinblick auf die zunächst aussichtsreich erscheinende Addition der vierten tert-Butylgruppe an den Fünfring, denn die Reaktion mit tert-Butyl-lithium in Benzol führt nicht zum

Hydroxy-cyclopentanon 9, sondern nur zum Enolat.

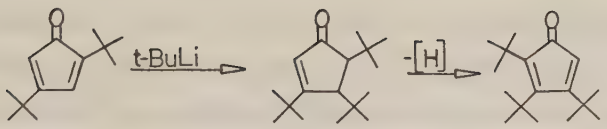


7 9

Obwohl die OH-Gruppe in α-Stellung unter Umständen durch Koordination mit dem Lithiumion dirigierend wirkt[35], ist das Molekül offenbar so sehr sterisch gehindert, daß das reaktive Zentrum der Carbonylgruppe gegen einen nucleophilen Angriff abgeschirmt ist. Nach Hydrolyse erhält man das Hydroxy-cyclopentenon 7 unverändert zurück.

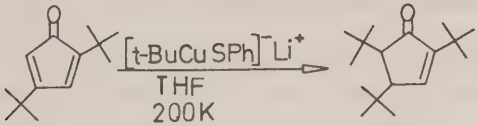
1.1.2 2,4-Di-tert-butyl-cyclopentadienon (10)

Nach einer Vorschrift von DE SELMS und SCHLEIGH[36] läßt sich das käufliche 2,4-Di-tert-butyl-benzochinon-(1,2) photochemisch zum Cyclopentadienon 10 decarbonylieren. In Lösung ist es längere Zeit bei 273 K haltbar, so daß es eine bequeme Vorstufe zur 1,4-Addition von tert-Butyl-lithium darstellt, die zu dem Cyclopentenon 11 führen müßte. Nach Dehydrierung käme man zu 2,3,4-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (12), für dessen Synthese bisher 13 Stufen benötigt werden[37]. Als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Tri-tert-butyl-cyclobutadien besitzt dieses große Bedeutung[24].



10 11 12

Die gezielte 1,4-Addition an Enone gelingt mit Alkylcupraten in hohen Ausbeuten[38]. Das Reagenz läßt sich wegen der Unlöslichkeit der Cu(I)-Salze in anderen Lösungsmitteln nur in Tetrahydrofuran glatt erzeugen. Da für die Belichtung als Lösungsmittel Acetonitril verwendet wird, müßte eine Überführung des gebildeten Dienons 10 in Tetrahydrofuran erfolgen, was mit erheblichen Ausbeuteverlusten verbunden wäre. Glücklicherweise zeigte eine Versuchsserie, daß 3,5-Di-tert-butyl-benzochinon-(1,2) auch in THF-Lösung in der gewünschten Weise decarbonyliert. Die erhaltene Dienonlösung kann direkt bei 200 K mit Lithium-tert-butyl-thiophenol-cuprat-(I) umgesetzt werden. Als Hauptprodukt der Reaktion isoliert man 2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopent-4-en-1-on(13) das 1,6-Addukt.

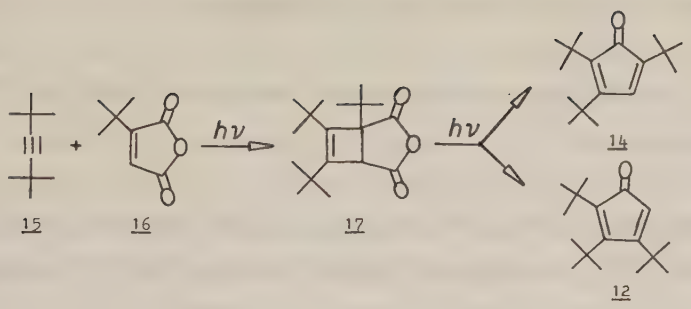


10 13

Offenbar wird die 5-Position, die zur 3-Position vinylog ist, aus sterischen Gründen bevorzugt. Eine zusätzliche Schwierigkeit der Reaktion besteht darin, daß eine Restkonzentration an Benzochinon auf das Kupferreagenz wahrscheinlich oxidierend wirkt. Wegen der dabei entstehenden vielen Nebenprodukte gestaltet sich die Aufarbeitung mühsam. Die Dehydrierung des Cyclopentenons 13, das gleichzeitig auch von MATSUURA et al.[39] synthetisiert werden konnte, würde zu dem 2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (14) führen; an dieser Verbindung bestand in diesem Arbeitskreis kein Mangel, da es bei der Synthese seines Isomers als Nebenprodukt erhalten wird[37].

1.2 1,3,4-Tri-tert-butyl-cyclobut-3-en-1,2-dicarbonsäure-anhydrid (17)

2,3,4-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (12) ist nicht nur für die Erzeugung von Tri-tert-butylcyclobutadien eine wertvolle Ausgangssubstanz, sondern schien auch zur Umwandlung in Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5) geeignet. Dies machte es notwendig, zu untersuchen, ob es durch eine Optimierung der Synthesevorschrift[37] in größeren Substanzmengen verfügbar wäre. Der Syntheseweg ist im folgenden wiedergegeben.



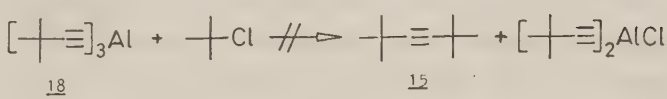
Bezogen auf Di-tert-butyl-acetylen (15) konnte über alle Reaktionsschritte für das Dienon 12 nur knapp 6 % Ausbeute erreicht werden. Bezieht man noch die Gesamtausbeute für die Darstellung des Acetylens (ca. 20 %) in die Betrachtung ein, dann ist die lohnende Aufgabe erkennbar.

1.2.1 Darstellung von Di-tert-butyl-acetylen (15)

Ausgehend von 3,3-Dimethyl-butan-2-on erhält man durch Halogenierung und Dehydrohalogenierung tert-Butyl-acetylen[40]. Der Einbau der zweiten tert-Butylgruppe gelingt, indem das Acetylid an Aceton addiert, das Carbinol zum Carbinchlorid umgewandelt und schließlich Chlorid gegen eine Methylgruppe ausgetauscht wird[41, 42]. Neuere Veröffentlichungen zur Di-tert-butyl-acetylen-Herstellung[43, 44] zeigen, daß insbesondere die Wurtz-Kupplung des letzten Reaktionsschritts nicht unproblematisch ist und die Ausbeuten sehr schwanken.

Die Umgehung dieser Probleme bot die von NEGISHI und BABA[45] entdeckte Kupplung von substituierten Acetylenen mit tertiären

Alkylkationen unter Aluminium-(III)-Katalyse.



18 15

Die Reaktion ließ sich jedoch nicht auf die Kupplung von tert-Butyl-acetylen via 18 mit tert-Butyl-chlorid übertragen. Zudem stellte sich heraus, daß sich weder das Ausgangsprodukt noch das erwartete Endprodukt von dem verwendeten Lösungsmittel (Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan) in präparativem Maßstab (Drehbandkolonne) abtrennen ließen. Eine Rückgewinnung des nicht abreagierten Acetylens - nach der Stöchiometrie der Reaktion kuppelt nur eines der drei in 18 komplexierten Acetylidmoleküle - wäre daher unmöglich. Die Reaktion brächte keinerlei Ausbeuteverbesserung.

Nebenprodukte der Wurtz-Kupplung von Methyl-magnesium-bromid bzw. Methyl-lithium und 2-Chlor-2,5,5-trimethyl-3-hexin sind das Eliminierungsprodukt 2,5,5-Trimethyl-hex-1-en-3-in und das symmetrische Kupplungsprodukt 2,2,5,5,6,6,9,9-Oktamethyl-deca-3,7-diin, deren Anteil u. U. im Reaktionsprodukt recht hoch ist[37, 44, 46].

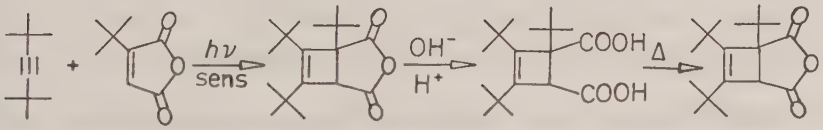
Eine mögliche Steuerung der Produktanteile durch einen Lösungsmitteleffekt[47] wird nicht beobachtet: in 1,2-Dimethoxyethan erhält man ein nicht näher untersuchtes komplexes Reaktionsgemisch.

Als Ursache der Ausbeuteschwankungen wurde schließlich ermittelt,

daß für die Kupplung von Propargylchloriden mit Methyl-lithium eine hohe Konzentration des metallorganischen Reagenzes notwendig ist[48]. In der Tat verläuft die Kupplung zwischen dem Carbinchlorid mit einer 4 M Lösung von CH_3MgBr in Ether mit reproduzierbaren Ausbeuten von ca. 70 %; das Nebenprodukt, 2,5,5-Trimethylhex-1-en-3-in, läßt sich bei sorgfältiger Feindestillation an der Drehbandkolonne nahezu vollständig abtrennen.

1.2.2 Darstellung von Tri-tert-butyl-cyclobuten-dicarbonsäureanhydrid (17)

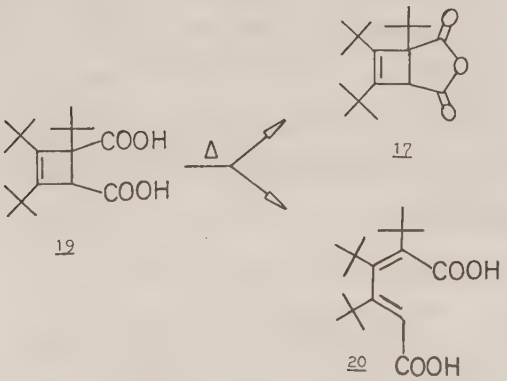
Die Entdeckung der sensibilisierten photochemischen Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an C-C-Doppelbindungen machte Cyclobutanderivate leicht zugänglich[49]. Nach dieser Methode konnten CRIEGEE et al. aus Butin-(2) und Maleinsäureanhydrid durch mit Benzophenon sensibilisierte Belichtung das entsprechende Cyclobutendicarbonsäureanhydrid in hoher Ausbeute herstellen[50]. Trotz sterischer Hinderung gelingt analog die Synthese des Cyclobutendicarbonsäureanhydrids 17.



15 16 17 19 17

Dieses von BOSSLET[37] ausgearbeitete Verfahren krankt an folgenden entscheidenden Nachteilen:

1) Die Abtrennung vom Sensibilisator (Benzophenon) ist wegen der geringen Flüchtigkeit des Cyclobutendicarbonsäureanhydrids 17 nicht durch Sublimation möglich. Deshalb wird es verseift, das Di-kaliumsalz durch Ausethern von Benzophenon befreit und anschließend die Dicarbonsäure 19 thermisch zum Anhydrid 17 cyclisiert. Besonders dieser letzte Schritt ist problematisch, denn der thermolabile Cyclobutenring kann konrotatorisch zur acyclischen, ungesättigten Dicarbonsäure 20 öffnen; die beobachteten Ausbeuteverluste sprechen für einen hohen Anteil dieser Nebenreaktion.



2) Die Endreinigung durch Umkristallisation aus Petrolether führt wegen der guten Löslichkeit zu weiteren Produktverlusten.

3) Für die Belichtung wird ein dreifacher Überschuß des teuren Di-tert-butyl-acetylens vorgeschrieben; dadurch gehen 66 % des Ausgangsmaterials verloren.

Ein erster Versuch zur Lösung der Probleme war die Untersuchung, ob Benzophenon neben anderen Verunreinigungen durch Chromatographie vom Cyclobutendicarbonsäureanhydrid 17 abgetrennt werden kann. Das Ergebnis war negativ. Zwar erfolgte auf der analytischen Dünnschichtplatte (SiO_2) eine befriedigende Abtrennung von 17 (größter R_f-Wert), aber bei der Übertragung auf die säulenchromatographische Trennung erwies sich 17 als instabil, weshalb nur ein geringer Bruchteil eluiert werden konnte.

Es wurde dann zunächst nach einem anderen geeigneten Sensibilisator für die Reaktion gesucht, der aufgrund seiner Flüchtigkeit abtrennbar wäre. In Frage käme Acetophenon, dessen Triplettenergie von 308.5 kJ/mol und die Quantenausbeute $\Phi = 1.00$ für den S_1-T_1-Übergang ähnlich gute Sensibilisierung der Cycloaddition wie Benzophenon (E_T = 287 kJ/mol, $\Phi = 1.00$)[51] gewährleisten sollte.

Acetophenon kann im Ölpumpenvakuum bei 325 K nahezu quantitativ abgetrennt werden. Leider stellte sich bei NMR-Versuchen heraus, daß die photochemische Cycloaddition sehr viel langsamer erfolgte und insgesamt ein "schmutzigeres" Endprodukt entstand, das nach Abziehen des Lösungsmittels und des Sensibilisators nicht durch Umkristallisieren aus Petrolether gereinigt werden konnte.

Überraschend geschieht die Photoaddition von tert-Butyl-maleinsäureanhydrid (16) an Di-tert-butylacetylen (15) in Aceton auch ohne Sensibilisator, wenn man für eine hohe Strahlungsintensität sorgt, indem man die zu belichtende Lösung als "falling film" an der Strahlungsquelle vorbeiführt (Normag Photoreaktor). Auf den

umsatzsteigernden Effekt des Sensibilisators[49] kann also verzichtet werden. Möglicherweise wirkt Aceton selbst als Sensibilisator (E_T = 331 kJ/mol, Φ = 1.00)[51], obwohl der molare Extinktionskoeffizient für das Duranglas-gefilterte Licht nur etwa 1/20 des Wertes von Benzophenon (ε_{313} = 56 $l \cdot mol^{-1} cm^{-1}$)[51] beträgt.

Auch das Verhältnis der Ausgangsprodukte 15 und 16 kann günstiger gestaltet werden. Vorversuche im NMR-Rohr haben gezeigt, daß selbst bei nur 1.2-fachem Überschuß an Acetylen 15 die Reaktionsgeschwindigkeit der Addition ausreichend ist und Eigendimerisierung des Maleinsäureanhydrids nicht eintritt. Dieses Ergebnis wird auch im Photoreaktor reproduziert. Das nicht umgesetzte Acetylen 15 kann als Lösung in Aceton beim Abziehen des Lösungsmittels zurückgewonnen werden; bei erneuter Cycloaddition in dieser Lösung braucht nunmehr nur die bei der Reaktion umgesetzte Menge ergänzt zu werden. Damit ist der Umsatz an Acetylen 15 nahezu 100 %, der Einbau zum gewünschten Produkt 17 nach NMR-Integration des Rohproduktspektrums etwa 70 %. Durch Filtrieren über eine kurze Säule (SiO_2) und Umkristallisieren aus einem Ethanol-Wasser-Gemisch isoliert man schließlich 55 % Cyclobutendicarbonsäureanhydrid 17 [bezogen auf Di-tert-butylacetylen (15) als Ausgangsprodukt], was einer Ausbeuteverbesserung um 550 % gleichkommt.

1.2.3 Photolyse von Tri-tert-butyl-cyclobuten-dicarbonsäure-anhydrid (17)

Von BOSSLET[37] wurden bei Raumtemperaturbelichtung des Anhydrids (17) in Methylenchlorid mit der Quecksilberniederdrucklampe (Vycorfilter) die Cyclopentadienone 12 und 14 hergestellt. Im Einklang mit dem vorgeschlagenen Photolysemechanismus beträgt das Mengenverhältnis 12/14 etwa 2:1. Tieftemperaturbelichtung bei 77 K ergab ausschließlich 14. Über die Abhängigkeit der Photospaltung vom Lösungsmittel wird nichts berichtet. Um daher die Möglichkeiten einer Vergrößerung des Verhältnisses 12/14 auszuloten, wurden Raumtemperaturbelichtungen auch in Pentan und Diethylether untersucht. Der beobachtete Lösungsmitteleffekt war unerwartet groß: Bestrahlung des Anhydrids 17 in Pentan verkleinert das Verhältnis (1.5:1), während sich in Diethylether überwiegend Dienon 14 bildete. Die Ursache dieses Effektes wurde jedoch nicht weiter untersucht. Demnach erzielt man in CH_2Cl_2-Lösung das zur Synthese von 2,3,4-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (12) günstigste Photolyseergebnis.

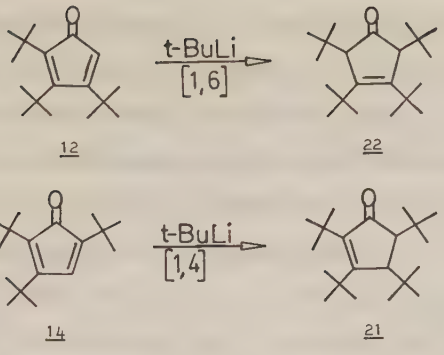
2 Tetra-tert-butyl-cyclopentenone - Funktionalisierung sterisch gehinderter α,β-ungesättigter Ketone

Obwohl die entsprechenden, tert-butylsubstituierten Synthone zugänglich sind, können persubstituierte Fünfring-Ketone nicht auf dem Wege von Cyclisierungsreaktionen erhalten werden[32], ein Effekt, dessen Ursache in der sterischen Hinderung der Substrate liegt. Cyclopentadienone besitzen eine hohe Reaktivität[52] und sind gleichzeitig planar gebaut, so daß die Chance besteht, sterisch anspruchsvolle Substituenten durch Addition einzuführen. Tri-tert-butyl-cyclopentadienone ließen sich so in Tetra-tert-butyl-cyclopentenone umwandeln, die eine aussichtsreiche Vorstufe für Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5) sein könnten.

2.1 Darstellung von Tetra-tert-butyl-cyclopentenonen

Ausgehend von den zwei isomeren 2,3,4- und 2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopentadienonen erhält man durch 1,6- und 1,4-Addition die isomeren Δ2- und Δ3-2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-cyclopentenone (21 und 22). Kupfer-(I)-Verbindungen sind in der Lage, die Reaktion von Carbanionen mit α,β-ungesättigten Ketonen zugunsten der vinylogen Addition an die Carbonylgruppe zu steuern[38].

Eine präparativ einfache Methode für die Darstellung der Kupferreagentien entwickelte POSNER[53], der Kupfer-thiophenolat als Katalysator einsetzte.



12 22

14 21

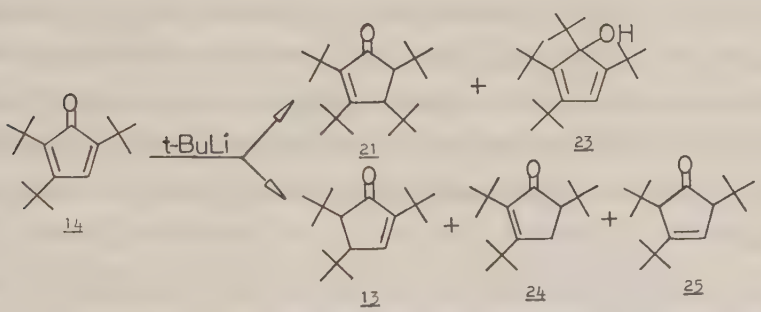
2.1.1 2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-cyclopent-2-en-1-on (21)

Die Einwirkung von Lithium-tert-butyl-thiophenolcuprat auf 2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (14) ergibt nach 1.5-stündiger Reaktion bei 200 K nur geringen Umsatz. Neben dem Ausgangsprodukt kann durch Dünnschichtchromatographie das gesuchte Cyclopentenon 21 abgetrennt werden. Die Struktur dieser ersten Verbindung mit vier tert-Butylsubstituenten in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander kann aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum (4 tert-Butylgruppensignale bei δ = 1.35, 1.28, 0.84 und 0.79 in $CDCl_3$), dem IR-Spektrum (C=O bei 1680 cm^{-1}) und dem Massenspektrum (M^+-Peak fehlt, durch stufenweise Abspaltung der tert-Butylgruppen entstehende Massenfragmente bei 250, 194, 138) sicher abgeleitet werden. Eine Temperaturerhöhung zur Beschleunigung der Reaktion läßt das nur bei tiefen Temperaturen stabile Cupratreagenz nicht zu. Es wurde daher auf die Kupferkatalyse verzichtet und tert-Butyl-lithium in Benzol bei Raumtemperatur an das Dienon 14 addiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des orangefarbenen Rohproduktes weist

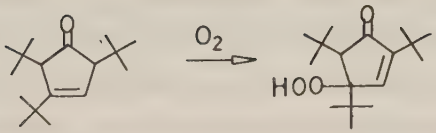
anhand der tert-Butylgruppensignale ein komplexes Produktgemisch auf. Dementsprechend schwierig gestaltete sich die präparative Trennung an SiO_2, zu deren Optimierung mehrere Anläufe notwendig waren. Hilfreich dabei war der Einsatz eines Fraktionssammlers mit UV-Detektion zur gezielten Fraktionierung der farblosen Verbindungen. In der ersten Fraktion findet man eine Verbindung mit vier tert-Butylgruppen [^{1}H-NMR: δ = 1.46, 1.26 und 1.18 (2)], die im IR-Spektrum eine schwache, aber sehr scharfe OH-Bande bei 3630 cm^{-1} zeigt. Das ^{13}C-NMR-Spektrum [Gerüst-C-Atome: 153.39, 144.51, 135.76, 128.72 (4 olefinische C) und 68.52 (O-substituiertes C)] bestätigt gemeinsam mit dem hochaufgelösten Massenspektrum die Struktur von 1,2,4,5-Tetra-tert-butyl-cyclopenta-2,4-dien-1-ol (23). Diese Verbindung ist bei Raumtemperatur nicht stabil, sondern wandelt sich langsam unter Abspaltung einer tert-Butylgruppe in das Ausgangsprodukt 14 um. Dies erklärt auch, daß in der folgenden Fraktion das Dienon 14 eluiert wird, obwohl bei Beendigung der Reaktion nach Augenschein (die Orangefärbung des Ansatzes war verschwunden) der Reaktionsumsatz vollständig gewesen ist. Hauptsächlich (ca. 30 %) entsteht bei der Reaktion erwartungsgemäß das 1,4-Addukt, 2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-cyclopent-2-en-1-on (21).

Als weitere Nebenprodukte findet man tri-tert-butylsubstituierte Cyclopentenone wie 2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopent-2-en-1-on (24) (IR: C=O bei 1680 cm^{-1}, ^{1}H-NMR: 3 tert-Butylgruppen bei δ = 1.32, 1.31 und 0.89, charakteristische Kopplung für die 3 H-Atome des Ringgerüsts), 2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopent-4-en-1-on (13) und

2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopent-3-en-1-on (25), dessen Identifizierung (IR: C=O bei 1730 cm^{-1}, ^{1}H-NMR: 3 tert-Butylgruppen bei δ = 1.23, 1.12 und 0.97, charakteristische Kopplung für 3 H-Atome des Ringgerüsts) zunächst eindeutig schien. Unvermutet stellte sich heraus, daß 25 beim Stehen an der Luft zunächst als Öl verblieb, das nach einiger Zeit erstarrte.



Die Reinigung durch Tieftemperaturumkristallisation lieferte ein bei 138° C schmelzendes Produkt mit verändertem IR-Spektrum (OH bei 3540 cm^{-1} und 3320 cm^{-1}, C=O bei 1698 cm^{-1}) und ^{1}H-NMR-Spektrum (3 tert-Butylgruppen bei δ = 1.20, 1.05 und 0.93, 3 nicht koppelnde H-Atome des Ringgerüsts, von dem das bei 7.85 mit CD_3OD austauscht). Bei der Elementaranalyse wird ein höherer Sauerstoffgehalt festgestellt, als für ein Fünfringketon zu erwarten wäre. Er stimmt exakt mit dem eines Peroxides des Cyclopentenons 25 überein. Alle Daten sprechen demnach bei der fraglichen Verbindung für ein 2,3,5-Tri-tert-butyl-3-perhydroxy-cyclopent-4-en-1-on (26).



25 26

Die Struktur des Ausgangsketons ist durch ^{13}C-NMR-Analyse [Ring-C-Atome bei δ = 220.23 (Carbonyl-C), 153.06 und 127.49 (2 olefinische C), 63.36 und 62.87] gesichert. Bei dieser Verbindung besteht offenbar eine nicht geklärte Tendenz zur Autoxidation durch molekularen Sauerstoff. Für die analoge Autoxidation von 2,4-Dimethyl-pentan-3-on sind dagegen Temperaturen oberhalb 420 K notwendig[54].

Aufgrund der aufgefundenen und identifizierten Verbindungen führt die Addition von tert-Butyl-lithium an das Dienon 14 nicht nur zu den erwarteten 1,2- und 1,4-Additionsprodukten, sondern auch zu Reduktionsprodukten.

2.1.2 2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-cyclopent-3-en-1-on (22)

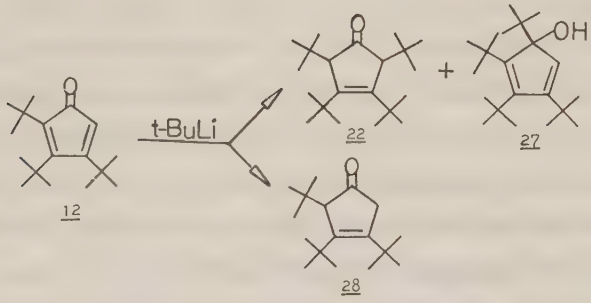
Auch 2,3,4-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (12) setzt sich bei Raumtemperatur mit tert-Butyl-lithium in Benzol glatt und vollständig um. Auffällig ist die deutlich schnellere Reaktion im Vergleich zu Dienon 14. Die Produkte wurden chromatographisch getrennt und anhand der ^{1}H-NMR-Daten, IR-Spektren und Massenspektren identifiziert. Nicht ganz unerwartet findet man bei dieser Reaktion der Addition an Dienon 14 entsprechende Produkte. Hauptprodukt ist der bei Raumtemperatur wenig stabile Alkohol 1,2,3,4-

Tetra-tert-butyl-cyclopenta-2,4-dien-1-ol (27) [^{1}H-NMR in CCl_4: 2.25 (OH), 5.18 (1H), tert-Butylgruppen bei 1.40 (2), 1.28, 1.00; IR ($CDCl_3$): OH bei 3600 cm^{-1}], dessen Struktur das ^{13}C-NMR [Signale des Ringgerüsts ($CDCl_3$): 157.76, 154.83, 150.72, 135.57 (4 olefinische C), 93.00 (O-substituiertes C)] zusätzlich sichert. Ein weiteres Hauptprodukt mit den ^{1}H-NMR-Signalen bei δ = 1.00 (18H), 1.40 (18H) und 2.81 (2H) ist 2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-cyclopent-3-en-1-on (22), das aufgrund der Carbonylfrequenz im IR-Spektrum klar als nicht konjugiertes Cyclopentenon von dem konjugierten Stellungsisomer 21 zu unterscheiden ist. Die Bandenarmut des Spektrums kann als Hinweis auf die C_2- oder C_s-Symmetrie gedeutet werden. Allerdings ist im Ramanspektrum die symmetrische C=C-Schwingung nicht eindeutig zu erkennen. Von den beiden zu erwartenden Reduktionsprodukten wird nur 2,3,4-Tri-tert-butyl-cyclopent-3-en-1-on (28) in nennenswerter Menge gefunden. Seine Struktur wird aufgrund der charakteristischen geminalen Kopplung zweier zur Carbonylgruppe α-ständiger Wasserstoffatome bei δ = 2.95 und 2.65 (J = 21 Hz) und des dritten, nicht koppelnden Wasserstoffatoms bei 2.78 bestimmt; die tert-Butylgruppensignale liegen bei δ = 1.28, 1.25 und 1.00. Das IR-Spektrum erhärtet den Strukturvorschlag (C=O bei 1750 cm^{-1}).

Das Ergebnis der Reaktion von Dienon 12 mit tert-Butyl-lithium faßt das unten folgende Schema zusammen.

Der Vergleich der erhaltenen Additionsprodukte an die isomeren

Dienone 12 und 14 lehrt, daß der Angriff des Carbanions nur an solchen Positionen erfolgt, die sterisch nicht völlig abgeschirmt sind.



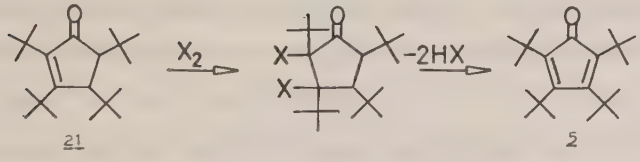
Es ist bekannt, daß metallorganische Reagentien mit β-ständigen H-Atomen sterisch gehinderte Ketone überwiegend reduzieren[55]. Besonders das tert-Butylanion zeigt große Tendenz zur Reduktion, denn es reagiert mit einem geeigneten Hydridakzeptor zu dem stabilen Isobuten[56]. Unter diesem Aspekt ist der Anteil der Reduktionsprodukte an der Gesamtausbeute für die Addition von tert-Butyl-lithium an die sterisch gehinderten Dienone 12 und 14 erstaunlich gering (ca. 25 %). Für den Reaktionsverlauf günstig wirkt sich offenbar die Eigenschaft von tert-Butyl-lithium aus, auch an stark gehinderte Ketone wie z. B. Di-tert-butyl-keton zu addieren[57]. Die starke Nucleophilie dieses Metallalkyls manifestiert sich auch in dem hohen Anteil kinetisch kontrollierter Produkte, den Alkoholen 23 und 27. Einen Reaktivitätsvergleich dazu bietet das Ergebnis der vergeblichen Versuche von BOSSLET[37], mit dem sterisch "anspruchslosen" N-Nucleophil Di-

nitrophenylhydrazin ein Hydrazon der Dienone 12 und 14 herzustellen.

2.2 Funktionalisierung von Tetra-tert-butyl-cyclopentenon

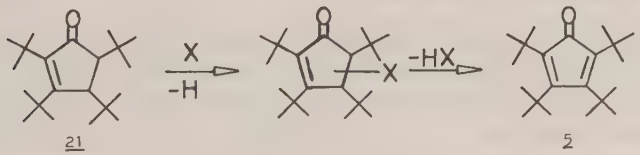
Tetra-tert-butyl-cyclopentenone besitzen im Hinblick auf das Syntheseziel Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5) sowohl das Fünfring-Gerüst wie auch die "Anheftung" aller Substituenten in der richtigen Position. Eine Funktionalisierung sollte erreichen, daß in das Molekül solche Gruppen eingeführt werden, durch deren Eliminierung die zweite Doppelbindung gebildet wird. Formal betrachtet kommt dies einer Oxidation gleich, die auf drei Arten denkbar wäre:

a) Addition von X_2 und doppelte HX-Eliminierung.



21 5

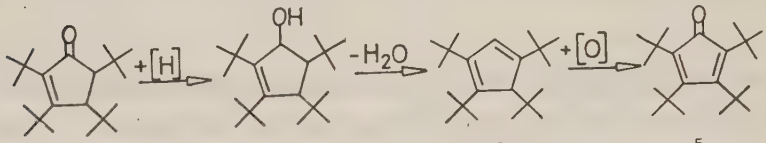
b) Substitution eines H durch X und Eliminierung von HX[27].



21 5

c) Reduktion der C=O-Gruppe zum Alkohol 29, Eliminierung von Wasser und anschließende Oxidation des Cyclopentadiens 30 zum Cyclopentadienon. Cyclopentadienonderivate sind bereits

aus Cyclopentadien-Vorstufen hergestellt worden[58].



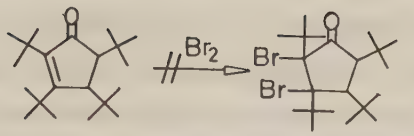
21 29 30 5

2.2.1 Bromaddition

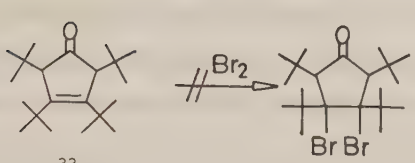
Die geeignetste Gruppe X_2 für die folgende Eliminierung stellt Brom dar. Zwar muß ein nicht unerheblicher Raumbedarf am Molekülgerüst für diesen Substituenten in Rechnung gestellt werden (etwa der Van der Waals-Radius einer Methylgruppe: 196 pm)[59], jedoch ist die C-Br-Bindungsenthalpie mit ΔH_f = 276 kJ/mol[59] relativ gering, was die Abspaltung erleichtert. Zudem begünstigen Alkylgruppen durch einen +I-Effekt die elektrophile Addition.

Die praktische Durchführung der Bromierung ist ein Fehlschlag. Die sterische Hinderung an beiden isomeren Cyclopentenonen verhindert die gewünschte Reaktion.

Zu dem tendenziell gleichen Ergebnis kommt eine systematische Untersuchung der Additionskinetik an tetra-substituierte Ethene[60], obwohl wegen der nicht eindeutig bestimmbaren sterischen Effekte einzelner Substituenten keine quantitative Struktur-Reaktivität-Beziehung ermittelt werden kann. Offenbar ist der Raum, den ein Alkylsubstituent einnimmt, u. a. auch von den bereits im Molekül angeordneten übrigen Substituenten abhängig.



21



22

Nur so ist verständlich, warum 1,1-Dineopentylethen keine Hypobromid-Addition mehr eingeht[61], was nach Molekülmodellen noch möglich erscheint, während Tri-tert-butyl-ethen mit Brom noch reagiert[62]. Dieselben Molekülmodelle geben der Addition an Tetra-tert-butyl-cyclopentenone keine Chance; sie lassen aber auch nicht die Anordnung von vier tert-Butylgruppen am Fünfring zu. - Also ein Widerspruch zur Wirklichkeit! - Der modellmäßige Raumbedarf verringert sich, wenn man eine Verzahnung der tert-Butylgruppen zuläßt, was durch dynamische NMR-Messungen für weniger sperrige Substituenten bereits experimentell nachgewiesen ist[63].

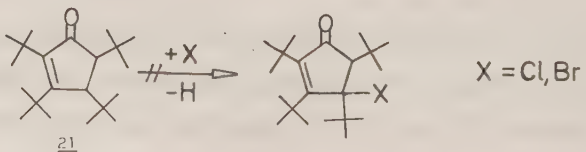
Dennoch muß gerade für tert-Butylgruppen wahrscheinlich eine weitere Möglichkeit der sterisch gehinderten Anordnung in Betracht gezogen werden. Die Röntgenstrukturanalyse von 1,2,4,5-

Tetra-tert-butyl-benzol erbringt den Befund, daß tert-Butylgruppen mehr durch Winkeldeformation in der Molekülebene und Dehnung der Bindung zwischen quartärem C-Atom und Molekülgerüst gegenseitig ausweichen und weniger durch die vermutete Verdrillung des planaren Benzolgerüsts[64]. Tert-Butylgruppen verhalten sich demnach so, als ob sie "gummielastisch" am Molekül verankert seien - ein Aspekt, der für die Existenz und Reaktivität mehrfach tert-butylsubstituierter Moleküle von großer Bedeutung ist.

2.2.2 Substitution von Wasserstoffatomen durch Halogenatome

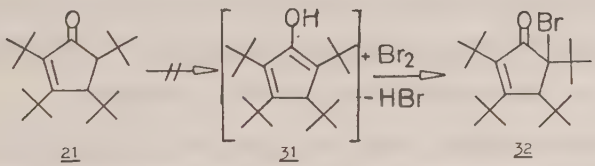
Die erfolglose Bromaddition an die sterisch gehinderte Doppelbindung der Tetra-tert-butyl-cyclopentenone ließ befürchten, daß ähnlich geringe Reaktivität hinsichtlich einer Substitution der α- oder β-ständigen Wasserstoffatome durch Halogene bestünde.

Zur radikalischen Allylbromierung wurden zwei Br-Quellen eingesetzt: N-Brom-succinimid mit Benzoylperoxid als Radikalstarter, wie es von GARBISCH und SPRECHER[27] zur Cyclopentadienonsynthese beschrieben wird, und Brom-trichlormethan, das photochemisch Bromradikale freisetzt[65]. In beiden Varianten bleibt das Ausgangsprodukt, Cyclopentenon 21 unverändert. Auch die Einwirkung von N-Chlor-succinimid in Gegenwart von Benzoylperoxid führt nur zur Zersetzung des Reagenzes, während 21 nicht angegriffen wird.



21

Die Halogenierung einer elektronenreichen Enol-Doppelbindung, z. B. im Sinne von 31→32, wäre im Fall der Tetra-tert-butyl-cyclopentenone gegenüber der normalen elektrophilen Addition an C-C-Doppelbindungen sterisch günstiger; sie besitzt nur einen tert-Butylgruppensubstituenten. Hinzu kommt eine Erhöhung der Reaktivität gegenüber Elektrophilen durch den +M-Effekt des Sauerstoffatoms. Der Übergang zum Enol bedeutet aber für das Cyclopentenon 21, daß eine weitere tert-Butylgruppe in die Ebene der an der Doppelbindung sitzenden tert-Butylgruppen gezwungen wird. Versuche haben ergeben, daß weder durch Natronlauge oder durch Kochen mit Natriumhydrid noch durch Trifluoressigsäure ein Deuteriumaustausch eines der beiden Wasserstoffatome erzielt werden kann. Dementsprechend schlägt der Versuch der basenkatalysierten Bromierung[66] (tert-Butyl-lithium als Base) ebenso fehl wie die säurekatalysierte (Trifluoressigsäure als Katalysator) Bromierung des Enols. Erfolglos bleibt auch die durch Kupferionen katalysierte Chlorierung mit $CuCl_2$[67].



21 31 32

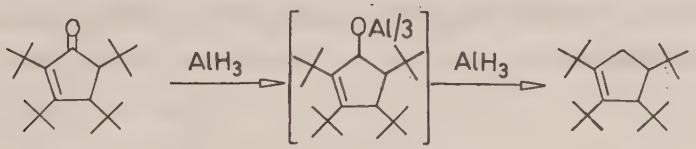
Facit der unter 2.2.1 und 2.2.2 genannten Versuche ist also, daß Doppelbindung und Ring-C-H-Bindungen des Cyclopentenons 21 durch tert-Butylgruppen vollkommen abgeschirmt sind und sich einer Halogenierung widersetzen.

2.2.3 Reduktion der Carbonylgruppe

Es bleibt daher zu klären, ob die Carbonylgruppe in 21 zur Hydroxylgruppe reduziert werden kann. Da diese Position des Fünfringes beim 2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (14) trotz der α- und α'-ständigen tert-Butylgruppen noch von dem sterisch anspruchsvollen tert-Butyl-lithium nucleophil addiert wird, bestehen für diesen Ausweg einer Funktionalisierung gute Chancen. Die Zahl der Reduktionsmittel ist Legion, was die Adaptierung hinsichtlich Reaktivität und Selektivität leicht macht. Für die Versuche wurden drei verschieden reaktive Reduktionsmittel, nämlich Aluminiumhydride, Borhydride und Zinnhydrid, ausgewählt und mit Tetra-tert-butyl-cyclopentenon 21 zur Reaktion gebracht. Das Ergebnis überraschte. Das von KUIVILA entwickelte Diphenylstannan[68], das vermutlich über einen Radikalmechanismus α,β-ungesättigte Ketone an der Carbonylgruppe reduziert, erwies sich als inert. Auch komplexe Borhydride mit verschiedenen Kationen als Lewis-Säuren [Na^+, Co^{2+} [69], Zn^{2+} [70]] zeigten keinerlei Reduktionswirkung. Dagegen wurde das Cyclopentenon 21 von Aluminiumhydriden wie Diisobutylaluminiumhydrid[71] und Aluminiumhydrid[72] bei Raumtemperatur vollständig umgesetzt.

Das isolierte Produkt weist jedoch im IR-Spektrum keine OH-Absorption auf; charakteristische Banden bei 1389 und 1361 cm^{-1} zeigen vielmehr die Anwesenheit einer definierten, tert-butylsubstituierten Verbindung an. Im ^1H-NMR-Spektrum findet man vier tert-Butylgruppen-Signale bei δ = 1.31, 1.23, 0.92 und 0.78; ihre chemische Verschiebung spricht für zwei an sp^2-Zentren gebun-

dene tert-Butylgruppen, obwohl im IR-Spektrum keine C=C-Absorption zu erkennen ist. Die Multipletts zwischen δ = 2.81 und 1.4 sind nicht einfach interpretierbar und rühren von vier Wasserstoffatomen her. Dementsprechend weist das ^{13}C-NMR-Spektrum zwei olefinische C-Signale bei δ = 144.88 und 142.94 und drei Wasserstoffatome-tragende C-Signale bei δ = 60.34, 46.63 und 39.92 auf. Offenbar wird also unter den Reaktionsbedingungen nicht das Cyclopentenol 29, sondern, vermutlich über die Zwischenstufe 33, 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-cyclopent-1-en (34) gebildet. Die Carbonylgruppe ist demnach zur Methylengruppe reduziert worden.

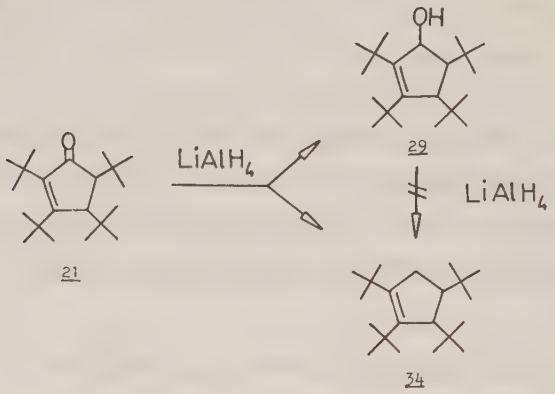


21 33 34

Ein solches Reduktionsprodukt ist bisher für α,β-ungesättigte Ketone nur bei Anwendung gemischter Aluminiumhydride ($LiAlH_4$ und $AlCl_3$) bekannt, wobei Al^{3+} als Lewis-Säure wahrscheinlich mit der Doppelbindung koordiniert und die Reaktion entsprechend steuert[73].

Bei näherer Untersuchung der Reduktion von 21 stellt sich heraus, daß die Reaktion über das Alkoholat 33 als Zwischenstufe verläuft. Reduziert man nämlich mit Lithium-tetra-hydrido-aluminat ($LiAlH_4$) in einmolarem Überschuß, so isoliert man nach säulenchromatographischer Trennung in geringen Mengen das Cyclopenten 34 neben dem Hauptprodukt 2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-cyclopent-2-en-1-ol (29),

das anhand seines IR-Spektrums (OH bei 3640 cm^{-1} und C=C bei 1672 cm^{-1}) und ^{13}C-NMR-Spektrums [δ = 149.25 und 146.50 (olefinische C-Atome), 85.08 (OH-substituiertes C-Atom), 59.17, 53.48 für die Gerüst-C-Atome] eindeutig identifiziert werden kann. Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man für die H-Atome am Ringgerüst eine interessante Kopplung, wie Entkopplungsexperimente ergeben: H^1 koppelt mit H^4 und H^5 ($J_1 = J_2 = 8$ Hz), jedoch besteht keine Kopplung zwischen H^4 und H^5, ein Effekt des ungünstigen Diederwinkels von ca. 90° [74], der durch die tert-Butylsubstituenten erzwungen wird. Analoge Nullkopplung tritt bei allen untersuchten Fünfring-Verbindungen mit α,β-ständigen tert-Butylgruppen auf.



21 29 34

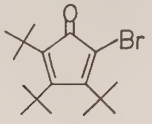
Die Reduktion des isolierten Allylalkohols 29 zu dem Cyclopenten 34 mit $LiAlH_4$ ist nicht möglich. Aus den experimentellen Ergebnissen kann die Frage nach der Struktur des intermediär gebildeten Aluminats 33 nicht beantwortet werden. Ungeklärt ist

auch der Einfluß der tert-Butylgruppen darauf, daß formal O^{2-} als Abgangsgruppe durch ein Hydridion substituiert wird. Einerseits reicht die Reaktivität von BH_4^- nicht einmal zur Reduktion der Carbonylgruppe des Cyclopentenons 21 aus - eine sonst glatt verlaufende Reaktion - andererseits besitzt AlH_3 eine unerwartete Reduktionswirkung. Daß eine hohe sterische Hinderung an der Carbonylgruppe herrscht, beweist der erfolglose Reduktionsversuch mit $LiAlH(OC_4H_9)_3$, das in Lösung als monomere, sterisch anspruchsvolle Spezies reagiert[75]. Ebenso tritt keine Grignard-Reduktion mit tert-Butyl-magnesiumchlorid ein, was dafür spricht, daß eine Koordination mit der Carbonylgruppe und damit eine Hydridübertragung von dem metallorganischen Reagenz nicht mehr stattfinden kann.

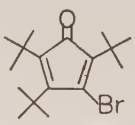
Somit konnte entsprechend Syntheseplan c) das Tetra-tert-butyl-cyclopentenol 29 dargestellt werden. Die Überführung in Tetra-tert-butyl-cyclopentadien 30 wurde jedoch nicht untersucht, da parallel zu diesen Versuchen inzwischen ein aussichtsreicherer Syntheseweg zum Tetra-tert-butyl-cyclopentadien (5) entdeckt wurde.

3 2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-cyclopentadienon (35)

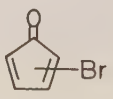
Ein einfacher Weg zur Überführung von Tetra-tert-butyl-cyclopentenon 21 bzw. 22 in das gesuchte Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5) existiert nach den oben dargelegten Experimenten nicht. Zwar besitzen diese Fünfring-Ketone bereits die richtige Anzahl der sterisch anspruchsvollen tert-Butylsubstituenten, jedoch verhindern diese die gewünschte Oxidation zum Cyclopentadienon (5). Daher mußte nach einem Syntheseweg gesucht werden, der die Möglichkeit bot, unter Substitution an einem geeigneten Cyclopentadienon die vierte tert-Butylgruppe einzuführen. Nach POSNER[76] sind Organo-Kupfer-Reagentien in der Lage, Halogene in Alkenylhalogeniden selektiv zu substituieren, ohne daß gleichzeitig im Molekül vorhandene Carbonylgruppen angegriffen werden. Als ideale Vorstufe in einem solchen Synthesekonzept sind die isomeren Cyclopentadienone 35 und 36 anzusehen, die Brom als substituierbare Gruppe enthalten.



35



36

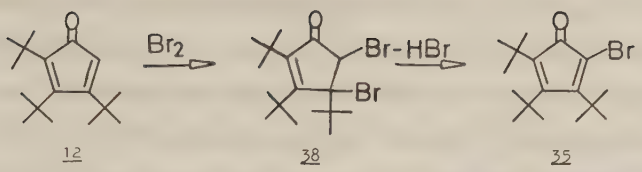


37

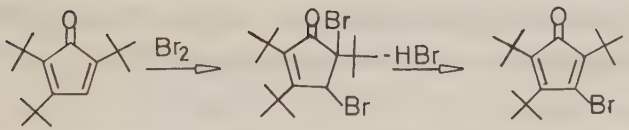
Brom als Substituent erschien aus folgenden Gründen am geeignetsten:

a) Leichte Substituierbarkeit[76].

b) Bequeme Einführbarkeit durch Bromierung und Dehydrobromierung (12 → 38 → 35 bzw. 14 → 39 → 36).



12 38 35



14 39 36

Bromsubstituierte Cyclopentadienone des allgemeinen Typs 37 sind bisher nicht dargestellt worden; über ihre Stabilität ist also nichts bekannt. Chlorsubstituierte Derivate besitzen noch die hohe Reaktivität der Stammverbindungen und liegen als Dimere vor[52].

Es ist zu erwarten, daß die Bromdienone 35 und 36 wegen der tert-Butylgruppen monomer sind. Da der Van der Waals-Radius von Brom in der Größenordnung einer Methylgruppe liegt (185 bis 196 pm[59, 79] gegenüber 170 pm[78]), wird eine gewisse Ausrichtung der tert-Butylsubstituenten erzwungen. Der Raumbedarf der einzuführenden tert-Butylgruppe ist damit durch das Bromatom bis zu einem gewissen Grad quasi reserviert.

Bromierungen verlaufen meist exotherm (ΔH = -125 kJ/mol[77]), während die Eliminierung von HBr wegen der relativ geringen Bindungsenergie einer C-Br-Bindung (276 kJ/mol[59]) bereits ohne drastische Reaktionsbedingungen erfolgt.

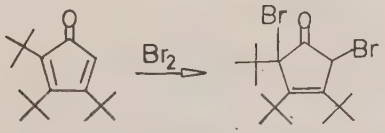
Eine Addition von Brom an Cyclopentadienone war bei Phenyl-Derivaten von DILTHEY et al.[80] untersucht worden, wobei mit den damals zur Verfügung stehenden Analysemethoden die Struktur des Dibromids nicht eindeutig geklärt werden konnte. Tert-butylsubstituierte Cyclopentadienone addieren möglicherweise nicht ohne Komplikationen ein Äquivalent Brom, denn tri-tert-butylsubstituiertes Ethylen ergibt kein definiertes Dibromid[62].

3.1 Bromierung von Tri-tert-butyl-cyclopentadienonen

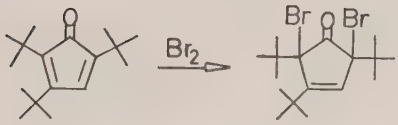
Erfreulicherweise läßt sich sowohl 2,3,4-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (12) wie auch 2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (14) in Tetrachlorkohlenstoff glatt bromieren, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit überraschend groß ist: die zugesetzte Bromlösung wird bereits an der Eintropfstelle sofort verbraucht. Alkene zeigen sonst üblicherweise eher eine träge Reaktion mit Brom in CCl_4[59]. Trotz sterischer Hinderung bewirkt die große Reaktivität des Cyclopentadienonsystems eine Reaktionsbeschleunigung.

Nach Aufnahme eines Äquivalentes durch das Cyclopentadienon 12 bzw. 14 ist die Bromierung vollständig. Das erhaltene Bromaddukt ist isolierbar, aber bei Raumtemperatur nur begrenzt stabil. Im IR-Spektrum zeigen beide Dibromide 40 und 41 relativ kurzwellige Carbonylabsorptionen (1750 cm^{-1} bzw. 1753 cm^{-1}), verglichen mit dem unsubstituierten, konjugierten Cyclopentenon (1702 cm^{-1})[81] und dem unsubstituierten, nichtkonjugierten Cyclopentenon (1755 cm^{-1})[81], was für die angegebenen Struktu-

ren der α,α'-Dibromcyclopent-3-en-1-one 40 und 41 spricht. In den ^{13}C-NMR-Spektren der Verbindungen fehlen die charakteristischen tieffeldverschobenen β-C-Atome der α,β-ungesättigten Fünfring-Ketone (unsubstituiert: δ = 165)[82], statt dessen findet man für 41 zwei Signale, die den α-ständigen C-Atomen entsprechen (δ = 79.01 und 72.22), für 40 zwei Signale bei δ = 84.34 und 52.19; dies stimmt gut mit den erwarteten Verschiebungen (R = Br: + 20, R = C=O: + 30)[83] überein, die sich aufgrund von Additivitätsregeln[83] für Alkyl-C-Atome unter Anrechnung der Verschiebung durch tert-Butylgruppen von ca. 25 bis 30 ppm[82,84] berechnen lassen. Die Massenspektren der Verbindung bestätigen die Gegenwart von 2 Bromatomen im Molekül. Demzufolge reagieren die Dienone 12 und 14 mit Brom nach Art einer 1,4-Addition.



12 40



14 41

Die spektroskopischen Daten belegen klar, daß das Produkt der Bromaddition ein Dibromid der Ausgangsverbindungen ist; sie lassen jedoch die Stereochemie offen. Die Bildung eines cis-

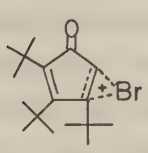
oder trans-Adduktes ist eng mit dem Reaktionsweg verknüpft, für den zwei Alternativen denkbar sind, nämlich entweder über ein Bromoniumion oder ein Carbeniumion als Zwischenstufe. Im ersten Fall hätte man überwiegend anti-Addition, im zweiten Fall sowohl syn-, wie auch anti-Addition zu erwarten. Entscheidend für den Additionsverlauf der Bromierung sind sterische Faktoren. Die im folgenden wiedergegebenen Erkenntnisse wurden daher an einem Molekülmodell untersucht, für das folgende Parameter zugrunde gelegt wurden (vgl. Tab. 1):

Tab. 1 Modellparameter

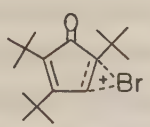
Bindung	Länge [pm]	Van der Waals-Radien [pm]	
C - C	154	Br	195
C = C	134	H	120
C = O	151	O	140
C - H	107		
C - Br	191		

Die Bildung eines 1,2-Bromoniumions (42a bzw. 42b) ist aus sterischen Gründen nicht möglich. OLAH et al. sehen deshalb das ähnlich sterisch gehinderte Bromaddukt von Adamantylidenadamantan eher als stabilen π-Komplex an[85]. Im 1,4-Bromoniumion 43b von Dienon 14 sind die beiden α,α'-ständigen tert-Butylgruppen abgewinkelt, während die Abstände der Ring-C-Atome wegen der Verbrückung durch Brom verringert sein müssen; daraus resultiert ebenfalls eine sterisch ungünstige Anordnung aller Substituenten. Gleichzeitig ist eine Annäherung des Br^- auf Seiten der tert-Butylgruppen nicht möglich. Analoge Argumente sprechen gegen die Bildung eines Bromoniumions 43a von Dienon 12, obwohl

in diesem Fall nur eine tert-Butylgruppe abgewinkelt ist und das Molekül gegen die Anlagerung von Br^- abschirmt.



42a

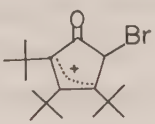


42b

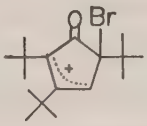
43a

43b

Die alternativen Zwischenstufen, die Carbeniumionen 44a und 44b, wären relativ stabile Allylkationen mit dementsprechender Lebensdauer. Dies hätte zur Folge, daß man nicht ein einheitliches Dibromid erhalten würde, sondern auch Produkte zu erwarten wären, die aus einer Methylgruppenwanderung resultierten. Ein solcher Additionsverlauf wird für tert-butylsubstituierte Ethene festgestellt[42, 86]. Tatsächlich führt die Bromierung von Dienon 12 in Chloroform zu einem komplexen Reaktionsgemisch, was die Folge der Bromaddition über ein Carbeniumion als Zwischenstufe sein könnte. Untersuchungen von HEUBLEIN et al.[87] haben ergeben, daß Chloroform wegen seiner elektrophilen Eigenschaften die Carbeniumionbildung unterstützt.



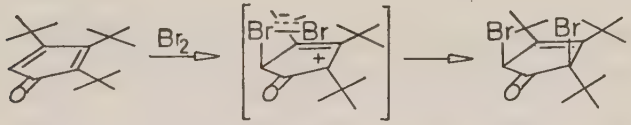
44a



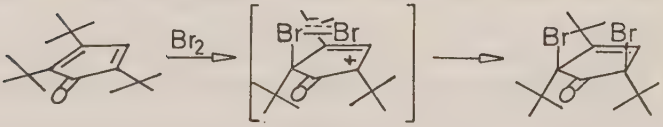
44b

In CCl_4 scheint dagegen die Addition weder über ein Bromoniumion noch über ein Carbeniumion als Zwischenstufe abzulaufen. Das unpolare Medium (Dielektrizitätskonstante 2.25)[87] hat nur schwach ionisierende Kraft und solvatisiert Ionen schlecht, so

daß die Addition eines Brommoleküls keine solvensgetrennten Ionenpaare ergeben kann. Es bildet sich ein σ-Komplex (45a bzw. 45b)[59], in dem das Brommolekül an das Alken durch eine Art kovalente Bindung gebunden ist. Im weiteren Gang der Addition löst sich die Br-Br-Bindung, während synchron eine zweite C-Br-Bindung entsteht. Das Ergebnis ist eine syn-Addition, die auch von DEWAR und FAHEY[88] als Additionsweg vorgeschlagen wird. Das oben zu Rate gezogene Molekülmodell gibt diesem Reaktionsweg den Vorzug.



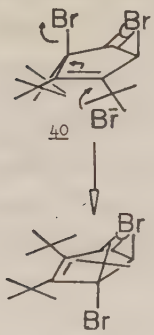
12 45a 40



14 45b 41

Die geringe Lebensdauer der Zwischenstufe (45a, 45b) läßt keine Umlagerung zu, womit die einheitliche Produktbildung plausibel ist. Die syn-Addukte stellen die kinetisch gesteuerten Produkte dar. Bei Raumtemperatur im Tageslicht beobachtet man Zersetzung der kristallinen Verbindungen. In Lösung wandelt sich das Dibromid 40 in sein Isomer 38 um; die ^{13}C-NMR-spektroskopische Verfolgung zeigt anhand der Hochfeldverschiebung des Carbonyl-C-Signals und der Tieffeldverschiebung eines Olefin-C-Signals

die Bildung des α,β-ungesättigten Fünfring-Ketons an. Die Absorption der Carbonylgruppe im IR-Spektrum liegt bei 1710 cm^{-1}. Dieser Prozess ist als eine Allylumlagerung zu verstehen, die vermutlich nicht intramolekular, sondern intermolekular unter Beteiligung eines Bromidions abläuft. Bromierungen sind nach BADEA et al.[89] reversibel und werden durch Br^--Ionen katalysiert.



40 38

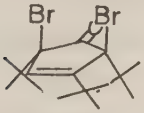
Tab. 2 ^{13}C-NMR-Signale der Ring-C-Atome (in C_6D_6)

40	38
200.40	197.80
159.22	171.21
144.04	149.10
84.34	82.70
52.19	61.90

Im Fall des Dibromids 41 wird ebenfalls eine Veränderung der ^{13}C-NMR-Signale bei Raumtemperatur in Lösung festgestellt. Die Verschiebungen der Signale sind jedoch so geringfügig, daß die Beobachtungen sich gut durch die Annahme einer cis-trans-Isomerisierung (41 → 46) der Bromatome erklären lassen. Dieser Befund wird durch die unveränderte Carbonyl-Absorption im IR-Spektrum gestützt.

Ob die umgelagerten Produkte die thermodynamisch stabileren Dibromide sind, läßt sich nicht eindeutig festlegen. Vermutlich ist die gegenüber dem Primäraddukt erreichte Anordnung aller Substituenten günstiger, also im Fall 46 die trans-Anordnung, wäh-

rend im Fall 38 die ekliptische Anordnung zweier tert-Butylgruppen günstiger zu sein scheint, wenn für eine in der Molekülebene liegende tert-Butylgruppe ein Ausweichen in Richtung Carbonylsauerstoff möglich ist.



41

46

Tab. 3 ^{13}C-NMR-Signale der Ring-C-Atome (in $CDCl_3$)

41	46
204.6	204.6
155.4	156.4
134.5	134.5
74.4	78.9
71.3	72.0

3.2 Dehydrobromierung

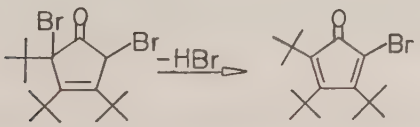
Eine HBr-Eliminierung sollte nur aus den Dibromiden 40 und 38 möglich sein und 2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-cyclopentadienon (35) ergeben, während die Dibromide 41 und 46 wegen des Fehlens eines allylischen H-Atoms erst nach Umlagerung in das α,β-ungesättigte Isomer 36 HBr eliminieren können.

Behandelt man das Dibromid 40 mit Natriummethanolat in Methanol, so färbt sich die Lösung, selbst bei 273 K, sofort orange, ein Zeichen dafür, daß sich das gewünschte Dienon 35 gebildet haben könnte. Zur Vervollständigung der Reaktion muß noch 5 min unter Rückfluß erhitzt werden. Im Rohprodukt sind die ^{1}H-NMR-Signale

des Ausgangsproduktes (in $CDCl_3$: δ = 4.88, 1.58, 1.51 und 1.38) vollständig verschwunden zugunsten dreier neuer Signale im Bereich der tert-Butylgruppenabsorptionen (in $CDCl_3$: δ = 1.41, 1.37 und 1.27). Chromatographische Isolierung dieses Produktes ergibt einen kristallinen, rotorangenen Feststoff mit dem charakteristischen Chromophor der Cyclopentadienone [λ_{max} = 434 nm (275) in Cyclohexan; vgl. Dienon 12: 408 nm (122), Dienon 14: 415 nm (470)[37)]]. Eine wenig signifikante Verschiebung der Carbonylabsorption im IR-Spektrum von 35 zu 1701 cm^{-1} gegenüber 1695 cm^{-1} bzw. 1690 cm^{-1} [37)] bei 12 bzw. 14 deutet möglicherweise auf eine Halogensubstitution in α-Stellung hin. Auch der Vergleich der ^{13}C-NMR-Daten unterstreicht die "Normalität" dieses ersten bromsubstituierten Cyclopentadienonderivates 35.

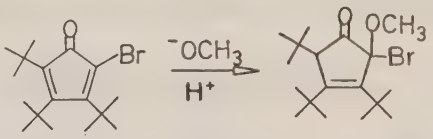
Tab. 4 ^{13}C-NMR-Signale der Ring-C-Atome

35 ($CDCl_3/CD_3OD$)	12 (C_6D_{12})	14 (C_6D_{12})
191.01	201.8	204.3
178.26	181.3	156.0
173.26	164.5	139.8
147.71	144.3	132.1
111.90	118.8	138.5



40 35

Reines Brom-cyclopentadienon 35 dimerisiert erwartungsgemäß aufgrund der großen sterischen Hinderung nicht. Allerdings besitzt 35 eine deutlich erhöhte Reaktivität gegenüber Nucleophilen. Ein Nebenprodukt der HBr-Eliminierung durch Natriummethanolat ist 2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-2-methoxy-cyclopent-3-en-1-on (47), dessen Struktur aus den ^{1}H-NMR-Daten [δ = 3.35 (3H), 2.88 (H), 1.54 (9H), 1.30 (9H) und 1.07 (9H) in CCl_4] und der Lage der C=O-Absorption im IR-Spektrum bei 1725 cm^{-1} hervorgeht. Getrennt eingesetztes Bromcyclopentadienon 35 ergibt unter denselben Eliminierungsbedingungen ebenfalls diese Verbindung 47, was dafür spricht, daß sie bei der Eliminierung durch Addition an das bereits gebildete Produkt 35 entsteht.



35 47

In der Tat genügt zur Darstellung des Bromcyclopentadienons 35 wäßrige KOH-Lösung als Base, deren Nucleophilie nicht ausreicht, um das Reaktionsprodukt zu verbrauchen. Eine optimale Ausbeute wird erzielt, wenn das Bromaddukt des Ausgangsdienons 12 in CCl_4 nicht isoliert, sondern mit KOH-Lösung direkt gerührt wird. Das Produkt der Eliminierung hat bereits einen solchen Reinheitsgrad, daß einmaliges Umkristallisieren aus Pentan zur Endreinigung ausreicht.

Wie am Beginn des Kapitels erläutert, kann durch Natriummethanolat aus dem Dibromid 41 kein HBr abgespalten werden. Vielmehr lassen bei solchen Eliminierungsversuchen gefundene

^{1}H-NMR-Signale bei δ = 3.2 des Rohproduktspektrums darauf schließen, daß eine Substitution eines oder beider Bromatome stattfindet. Möglicherweise besitzt 3-Brom-2,4,5-tri-tert-butyl-cyclopentadienon (36) eine solch hohe Reaktivität gegenüber Nucleophilen, daß es unter den Eliminierungsbedingungen vollständig durch Addition der Base umgesetzt wird. Somit gibt es für Bromdienon 36 keine analoge Synthese durch Bromierung von Dienon 14 und anschließende Dehydrobromierung.

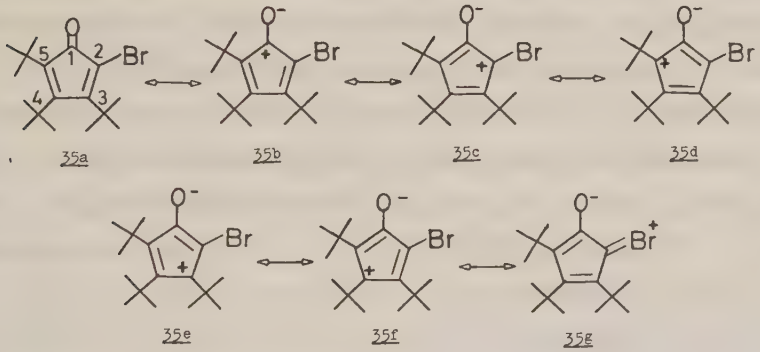
Die HBr-Eliminierung aus dem Dibromid 40 geschieht unerwartet leicht, obwohl die Substituenten in 40 eine günstigere Anordnung als in 35 haben. Diese Annahme besitzt aber nur dann Gültigkeit, wenn der Raumbedarf der tert-Butylgruppe unabhängig von der Hybridisierung der Bindungsstelle und der elektronischen Wechselwirkung mit benachbarten Substituenten ist. Diese Problemstellung wäre einer Untersuchung wert, denn ein temperaturabhängiges ^{13}C-NMR-Spektrum des Bromdienons 35 zeigt bereits bei 250 K Koaleszenz eines tert-Butylgruppen-Signals; bei 200 K erscheinen zwei tert-Butylgruppen aufgespalten, während für die dritte tert-Butylgruppe gerade der Koaleszenzpunkt erreicht ist. Die sterische Hinderung der Substituenten muß daher beträchtlich sein. Stellen also, wie bereits früher angedeutet, "verzahnte" tert-Butylgruppen gegenüber frei rotierenden tert-Butylgruppen in gleicher räumlicher Nachbarschaft einen energetisch günstigeren Zustand dar?

4 Substitution des Halogenatoms von 2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-cyclopentadienon (35)

Zu Beginn von Kapitel 3 wurde das Bromdienon 35 als aussichtsreiche Vorstufe zur Umwandlung in Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5) durch Reaktion mit Organokupferverbindungen vorgestellt. Die gemessenen spektralen Daten der Verbindung 35 können zur Abschätzung ihrer Reaktivität gegenüber Nucleophilen herangezogen werden. So lassen sich nach LEVIN et al.[82] die chemischen Verschiebungen des ^{13}C-NMR-Spektrums der C-Atome von α,β-ungesättigten Ketonen recht gut mit den Ladungsdichten korrelieren. Für das [5]Annulenon, das unsubstituierte Cyclopentadienon, sind durch Vertauschung der korrekten Meßwerte für die α- und die β-Position von 2,4-Di-tert-butyl-cyclopentadienon allerdings falsche Zuordnungen berechnet worden. Korrigiert man diesen Irrtum unter Zuhilfenahme der ^{13}C-NMR-Meßwerte aller bekannten, stabilen Cyclopentadienone, so ergibt sich für die unsubstituierten olefinischen C-Atome gegenüber denen der Standardsubstanz Cyclopent-2-en-1-on (α-C: 134.6, β-C: 164.9)[82] eine signifikante Hochfeldverschiebung von ca. 25 ppm (die durch tert-Butylgruppen verursachte Tieffeldverschiebung wurde mit 28 ppm angesetzt). Dies hängt mit der erhöhten π-Elektronendichte zusammen, eine Folge des antiaromatischen Charakters der Cyclopentadienone (siehe auch SCHWEIG et al.)[90].

Dennoch zeigen die Additionsreaktionen von tert-Butyl-lithium an die Cyclopentadienone 12 und 14, daß eine den α,β-ungesättigten

Ketonen vergleichbare Reaktivität gegenüber Nucleophilen vorliegt. Im Gegensatz zum Cyclopent-2-en-1-on sollte das C-Atom des Cyclopentadienons in Position 2 auch elektrophilen Charakter haben, da es zum Carbonyl-C-Atom vinylog ist (Zählrichtung 1→ 5→4→3→2). Dies kommt in den folgenden Resonanzformeln zum Ausdruck:



35a 35b 35c 35d

35e 35f 35g

Legt man die oben genannte Korrelation zwischen π-Elektronendichte und chemischer Verschiebung (^{13}C-NMR) zugrunde, besitzen die Formeln 35c, 35d, 35g geringeres Gewicht [C-2: 111.9 ppm, C-5 (abzüglich der durch tert-Butylgruppen verursachten Verschiebung): 119]. Daraus ließe sich für das Bromdienon 35 eine geringe Neigung zur Addition von Elektrophilen an dieser Position ableiten, während die reaktivere 3- und 4-Position sterisch abgeschirmt ist. Glücklicherweise sind Lithiumalkyle so starke Nucleophile, daß sie selbst C=C-Doppelbindungen angreifen. Besonders Bromsubstituenten an Alkenen werden leicht von solchen Carb-

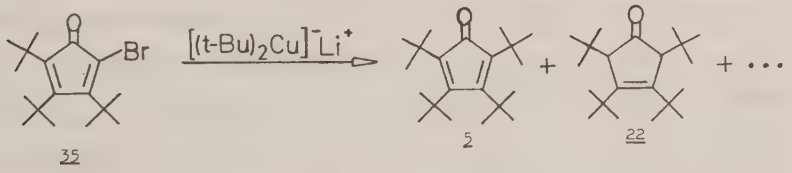
anionen substituiert[91]. Das Problem, in Substraten mit einer zusätzlichen Carbonylgruppe selektiv nur die C-Halogen-Bindung in eine C-C-Bindung umzuwandeln, läßt sich durch den Einsatz von Alkylcupraten meistern[76, 92].

4.1 Reaktion mit tert-Butyl-cupraten

Alkylcuprate sind oxidations- und hydrolyseempfindliche Substanzen, die am besten in situ erzeugt werden, indem Kupfer-(I)-salze mit zwei Äquivalenten Lithium- oder Magnesiumalkyl versetzt werden[76]. Da das Alkylcuprat im Gegensatz zum Kupfersalz in organischen Lösungsmitteln (meist Tetrahydrofuran oder Diethylether) löslich ist, kann die Reagenzbildung beobachtet werden. In den genannten Lösungsmitteln sind die Cuprate meist nur bei tiefen Temperaturen stabil, besonders das mit tert-Butyllithium gebildete Cuprat; unter diesen Bedingungen ist jedoch die Bildungsgeschwindigkeit zu gering. Zur Darstellung von Lithium-di-tert-butyl-cuprat aus Kupfer-(I)-iodid wurde deshalb so verfahren, daß man bei 250 K tert-Butyl-lithium zu einer Suspension des Kupfersalzes in THF zugab und 5 - 10 min einwirken ließ, bevor auf 200 K gekühlt wurde. Trotzdem schien sich ein Teil des Reagenzes zu zersetzen, was nach WHITESIDES und HOUSE[93] möglicherweise auf Verunreinigungen in CuI zurückzuführen ist. Ungeachtet dieser Komplikation verlief die Umsetzung mit Bromdienon 35 glatt und vollständig. Hauptprodukt nach dem Aufarbeiten ist Tetra-tert-butyl-cyclopent-3-en-1-on (22).

Dünnschichtchromatographisch war jedoch neben anderen Produkten eine winzige Menge einer orangefarbenen Substanz auszumachen, die spontan im Kolben kristallisierte. Ein Maximum im UV-Spektrum bei λ = 420 nm und die Carbonylgruppenabsorption bei 1679 cm^{-1} im IR-Spektrum bestärkten den Verdacht, daß das gesuchte Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5) im Rohprodukt zugegen war. Aufgrund der zu erwartenden Symmetrie des Moleküls findet man im ^{1}H-NMR-Spektrum für die 4 tert-Butylgruppen nur zwei Signale (in CCl_4: δ = 1.28 und 1.38), von denen jedes die Intensität von 18 Protonen hat; damit ließ sich die Substanz auch in sehr kleinen Mengen im Rohproduktspektrum aufspüren, so daß eine empfindliche Sonde für die weiteren Untersuchungen der Synthese zur Verfügung stand.

Die Einwirkung von Di-tert-butyl-cuprat-(I) auf das Dienon 35 hat also ergeben, daß zwar die vierte tert-Butylgruppe im Austausch gegen Brom eingeführt werden kann, das Additionsprodukt aber zugleich reduziert wird. WORM und BREWSTER berichten einen ähnlichen Reaktionsverlauf für die Kupplung von Di-tert-Butylcuprat mit ω-Brom-styrol[94]. Die Produktverteilung Substitution/Reduktion betrug hierbei 1:1.



35 5 22

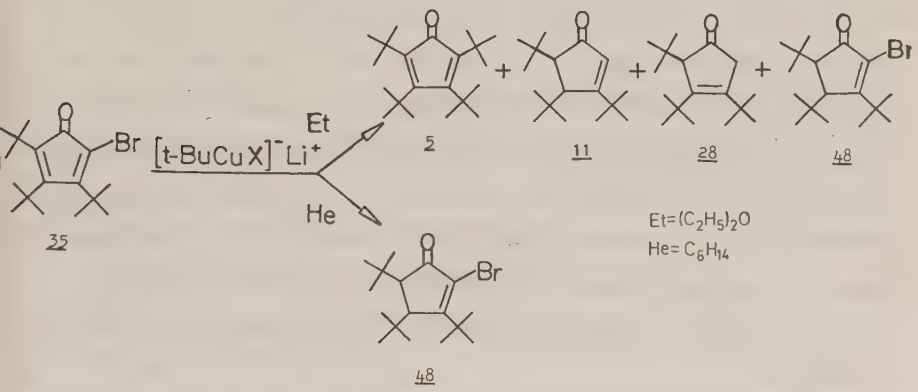
Dies könnte möglicherweise an der unvollständigen Erzeugung des Reagenzes gelegen haben. POSNER et al.[95] haben gemischte Cuprate

entwickelt, die anstelle einer zweiten Alkyleinheit eine Elektronendonorgruppe besitzen und dadurch wesentlich stabiler sind. Das stabilste Reagenz mit dem tert-Butylrest ist demnach aus Kupferthiophenolat zu erhalten[53]. In der Tat läßt sich nach der angegebenen Vorschrift eine rehbraune Lösung von Lithium-tert-butyl-thiophenol-cuprat in THF herstellen. Reaktion mit Bromdienon 35 in THF bei 200 K liefert ein Rohprodukt, das dem im vorhergehenden Versuch recht ähnlich in der Zusammensetzung ist. Ein neues Nebenprodukt mit einem ^{1}H-NMR-Signal bei δ = 5.78 entzieht sich zunächst der Identifizierung, da es die präparative Dünnschichtchromatographie nicht unzersetzt übersteht.

Über den Einfluß des Lösungsmittels bei Alkylcupratreaktionen hat man bisher noch keinen vollständigen Überblick[76]. Eine Produktsteuerung zugunsten des Dienons 5 ließe sich vielleicht erreichen, wenn man die Reaktion in dem weniger polaren Diethylether oder dem unpolaren n-Hexan durchführte. Der Effekt ist - wie die Experimente zeigten - unvermutet groß.

Obwohl sich das Cuprat offensichtlich in Diethylether nicht vollständig bildete und mit einer Suspension gearbeitet wurde, war nach 1 Stunde bei 200 K alles Ausgangsprodukt umgesetzt. Nach Auftrennung des Rohproduktes wurde kein Cyclopentadienon 5 gefunden, sondern hauptsächlich die zwei Tri-tert-butyl-cyclopentenone 11 und 28. Für die Struktur von 11 spricht die Carbonylabsorption im IR-Spektrum bei 1680 cm^{-1} (starke C=C-Bande bei 1585 cm^{-1}) und das ^{1}H-NMR-Spektrum mit drei Protonen bei δ = 6.05, 2.69 und 2.09 (nicht koppelnd) sowie drei tert-Butyl-

gruppen bei δ = 1.30, 0.97 und 0.88; im Massenspektrum wird die richtige Molmasse bei 250 gefunden. Cyclopentenon 28 ließ sich von einem weiteren Cyclopentenon, später als 2-Brom-3,4,5-tri-tert-butylcyclopent-2-en-1-on 48 identifiziert, nicht vollständig abtrennen.



48

Zur Reaktion in n-Hexan ging man von dem löslichen Kupfer-iodid-phosphin-Addukt[96] aus, das bei 200 K glatt mit tert-Butyl-lithium das Cupratreagenz bildet[97]. Das Phosphin erschwerte jedoch die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes, so daß nur anhand des Rohproduktspektrums eine Aussage über die Produktverteilung gemacht werden konnte. Hauptprodukt war demnach das Cyclopentenon 48. Für die Reaktion wurde eine erstaunlich hohe Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet.

Facit der Bromsubstitution mit Alkylcupraten an 2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-cyclopentadienon (35) ist, daß in stark polaren Lösungsmitteln wie THF die Kupplung zwar gelingt, aber hauptsächlich zum reduzierten Produkt 22 führt, während in weniger polaren

Lösungsmitteln nur Reduktionsprodukte des Ausgangsdienons 35 erhalten werden. Erwartungsgemäß addiert tert-Butyl-lithium unter Kupferkatalyse nicht an die Carbonylgruppe, soweit dies aus den aufgeklärten Produkten abgeleitet werden kann. Das gesuchte Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5) als erste Verbindung mit vier benachbarten tert-Butylgruppen in ekliptischer Anordnung ist als existenzfähig nachgewiesen; gleichwohl reicht die nach dem beschriebenen Verfahren erzielte Ausbeute von knapp 1 % im Hinblick auf die beabsichtigte präparative photochemische Spaltung nicht aus. Da die Cuprate nur innerhalb eines engen Temperaturintervalls eine genügende Stabilität aufweisen und die Kupfersalze in gängigen organischen Lösungsmitteln meist unlöslich sind, ist dieses Syntheseverfahren zur Optimierung nicht weiter variierbar.

4.2 Reaktion mit tert-Butyl-lithium - Einfluß des Lösungsmittels

Die Lösungsmittelabhängigkeit metallorganischer Reaktionen ist bekannt[98-101]. Die Ursache dafür liegt in der besonderen Struktur und Bindung zwischen Metallen (hier speziell Lithium und Magnesium) und Kohlenstoff[101,102]. Die Mehrbindigkeit des Metallions würde in monomeren Lithiumalkylen verletzt; sie bilden daher Elektronenmangelverbindungen, in denen vier bzw. sechs Moleküle zu einer Untereinheit zusammengelagert sind[101]. Unter dem Einfluß von Elektronendonor-Solventien können jedoch diese Aggregate sukzessive dissoziieren bis zur Stufe der solvatisierten

Ionen (EBEL-Gleichgewicht)[103]. Kinetische Untersuchungen haben gezeigt, daß Lithiumalkyle in der desaggregierten Form reagieren, jedoch ist ihr wahrer Zustand in Lösung noch nicht eindeutig geklärt[99].

$$(C\text{-}M)_n \rightleftharpoons (C\text{-}M)_4 \rightleftharpoons (C\text{-}M)_2 \rightleftharpoons (C\text{-}M) \rightleftharpoons C^-M^+ \rightleftharpoons C^- \,||\, M^+$$

Daraus folgt, daß in gut solvatisierenden Medien für metallorganische Verbindungen erhöhte Reaktivität zu erwarten ist[101,104]. Die Erzeugung "nackter Carbanionen" mit großer Nucleophilie hängt von drei Lösungsmittelfaktoren ab:

a) Solvatisierung der Metallkationen,

b) Solvatisierung der Carbanionen,

c) Dielektrizitätskonstante.

GUTMANN[105] zeigt anhand meßbarer Lösungsmitteleigenschaften wie Donizität (Maß für die Solvation des Kations) und Akzeptorzahl (Maß für die Solvation des Anions), daß die nucleophilen Eigenschaften des Carbanions dann am größten sind, wenn das Lösungsmittel eine hohe Donizität bei gleichzeitig niedriger Akzeptorzahl aufweist. Der Einfluß der Dielektrizitätskonstanten wird demnach überschätzt, doch muß das Lösungsmittel nach SCHLOSSER[101] auch ein gutes Dielektrikum sein, um die der Dissoziation entgegenwirkende Ionenanziehung zu schwächen. Tabelle 5 gibt einige der für metallorganische Reaktionen in Betracht kommende Lösungsmittel mit ihren Parametern wieder.

Tab. 5 Lösungsmittelparameter[105)]

	Benzol	Et_2O	THF	DME	Pyridin
Donizität [kJ/mol]	0.4	80	84	100	139
Akzeptorzahl	8.2	3.9	8.0	10.2	14.2
Dielektrizitäts-konstante	2.3	4.3	7.6	7.2	12.3
Et_2O = Diethylether, DME = 1,2-Dimethoxyethan					

Demnach wären Pyridin und Dimethoxyethan als favorisierte Lösungsmittel für die beabsichtigte Umsetzung des Bromdienons mit tert-Butyl-lithium anzusehen. Dagegen spräche die geringe Stabilität des Lithiumalkyls in diesen Lösungsmitteln[102, 106)] (Pyridin wird durch tert-Butyl-lithium bereits metalliert[101)]). Nur wenn die Reaktion bei tiefen Temperaturen schneller mit dem Substrat als mit dem Lösungsmittel erfolgte, bestünde die Chance, von der hohen Reaktivität in polaren Lösungsmitteln zu profitieren. Allerdings darf man dabei nicht übersehen, daß auch für das Substrat hinsichtlich seiner Reaktivität eine Lösungsmittelabhängigkeit besteht[100)].

Die experimentellen Befunde spiegeln die Lösungsmittelabhängigkeit deutlich wider. Die Reaktion in Petrolether bei 200 K verläuft sehr rasch. Man isoliert nahezu ausschließlich 2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-cyclopent-2-en-1-on (48), dessen Struktur durch Massenspektrum (charakteristische bromhaltige Fragmente 274/272 und 218/216, die durch Abspaltung eines bzw. zweier Isobuteneinheiten entstehen), IR-Spektrum (in $CDCl_3$: C=O bei 1696, C=C bei 1555 cm^{-1}) und ^1H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$: Protonen bei δ = 2.78 (1H) und 2.40 (1H), tert-Butylgruppen bei δ = 1.33,

0.83 und 0.80) sichergestellt ist.

Arbeitet man mit einem Lösungsmittelgemisch aus n-Hexan und Dimethoxyethan (2:1), entstehen selbst bei einer Temperatur von 175 K in schneller Reaktion die Cyclopentenone 48 und 11. Daneben können noch Tetra-tert-butyl-cyclopentenon (22) und das gesuchte Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5) (immerhin 4 % Ausbeute) identifiziert werden. In THF ist die Reaktion bei 200 K stark verlangsamt; Quenchen mit Methanol und sofortiges Aufarbeiten ergibt ein völlig verändertes Rohproduktgemisch. Die Hauptsignale im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ = 1.40 (2), 1.28 und 1.00 für 4 tert-Butylgruppen in Verbindung mit einem H-Signal bei 5.78 ppm gehören zu einem Additionsprodukt, das sich der Identifizierung wegen seiner Labilität lange entzogen hat. Erst als anstelle der üblichen dünnschichtchromatographischen Trennung eine Säulenchromatographie der Produkte vorgenommen wurde, konnte eine nahezu reine Fraktion der unbekannten Verbindung erhalten werden. Ein Vergleich der ^{1}H-NMR-Daten und der IR-Daten (OH bei 3600 cm^{-1}) mit denen des aus der Reaktion von tert-Butyl-lithium mit Dienon 12 gewonnenen Cyclopentadienols 27 ergibt, daß die auf verschiedene Weise erzeugten Verbindungen identisch sind. Somit entsteht aus dem Bromdienon 35 ebenfalls das Cyclopentadienol 27. Daneben findet man außerdem wieder in geringer Ausbeute das Reduktionsprodukt 22 und das Cyclopentadienon 5.

Eine starke Verlangsamung der Reaktion von Bromdienon 35 mit tert-Butyl-lithium wird auch bei Einsatz von Dimethoxyethan als

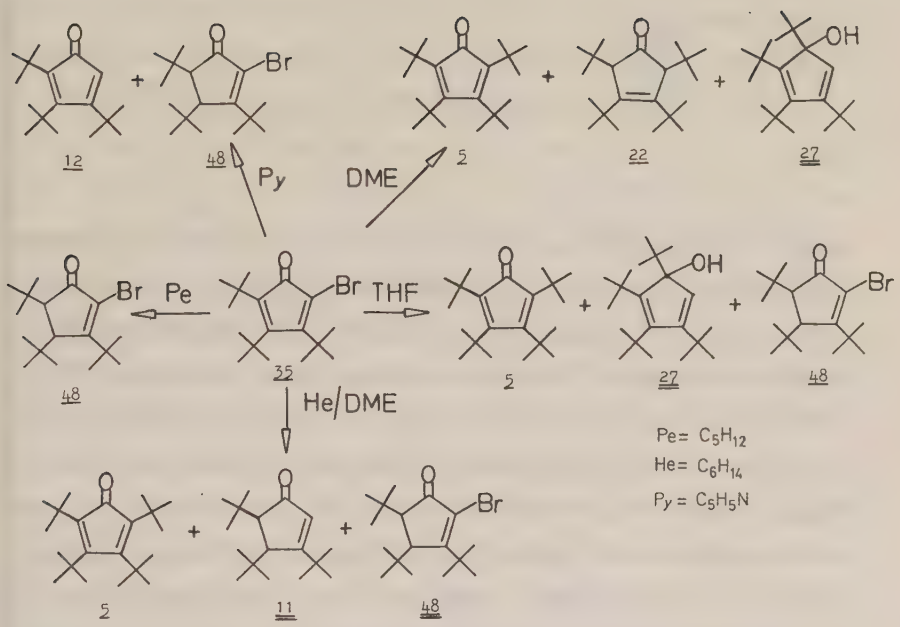
Lösungsmittel bei 215 K beobachtet. Im Gegensatz zur Reaktion in THF entsteht kein Reduktionsprodukt 48, sondern nur Cyclopentadienol 27 und wenig Cyclopentadienon 5 neben dem Tetra-tert-butyl-cyclopentenon 22.

Das Reaktionsgemisch in Pyridin-Lösung bei 205 K unterscheidet sich davon völlig. Die Grenze der Stabilität des Lösungsmittels gegenüber tert-Butyl-lithium ist hier überschritten, und es tritt Metallierung ein[101]. Die Produkte des vollständig umgesetzten Bromdienons 35 sind hauptsächlich das Cyclopentenon 48 und 2,3,4-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (12) neben vielen anderen Verbindungen.

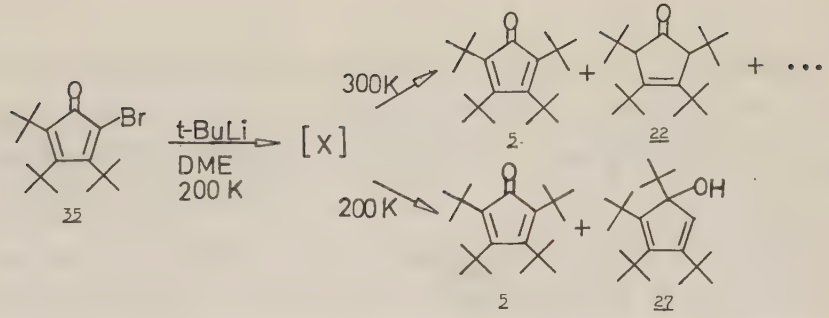
Der Einsatz unterschiedlich polarer Lösungsmittel und ihr Einfluß auf die Produktpalette ist in nächstfolgendem Schema zusammengefaßt (die Hauptprodukte sind durch Doppelunterstreichung hervorgehoben).

Eine nennenswerte Steigerung der Ausbeute an Dienon 5 kann durch die Lösungsmittelvariation allein nicht erreicht werden. Im Unterschied zur Alkylcuprataddition dominiert bei der Reaktion von tert-Butyl-lithium allein in polaren Lösungsmitteln die Addition an die Carbonylgruppe, während in unpolaren Lösungsmitteln parallel zur Cupratreaktion überwiegend Reduktion des Substrates stattfindet.

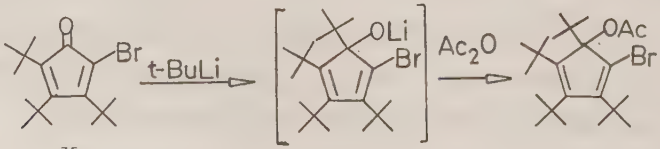
Ein völlig neuer Aspekt der Synthese von Cyclopentadienon 5 wurde gefunden, als man die Addition von tert-Butyl-lithium zwar bei tiefer Temperatur in polarem Lösungsmittel durchführte, jedoch anstatt mit Methanol zu quenchen, den Ansatz langsam auf-



wärmte und 30 min bei Raumtemperatur beließ, um ihn dann wie üblich wäßrig aufzuarbeiten. Nach chromatographischer Auftrennung erhielt man 16 % Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5). Die weiteren isolierten Produkte waren Cyclopentadienon 12 sowie die Cyclopentenone 22 und 48. Anhand des Rohprodukt-^{1}H-NMR-Spektrums war auch die Bildung von wenig Cyclopentadienol 27 auszumachen. Eine Wiederholung des Versuchs unter denselben Bedingungen, jedoch ohne Weiterreaktion bei Raumtemperatur, erbrachte viel 27 und wenig vom gesuchten Cyclopentadien 5.



Dies legt den Schluß nahe, daß bei tiefer Temperatur in polaren Lösungsmitteln neben dem Lithiumsalz des Cyclopentadienols 27 ein weiteres Addukt von tert-Butyl-lithium an Bromdienon 35 gebildet wird, das bei Temperaturerhöhung einer Folgereaktion zu dem Cyclopentadienon 5 unterworfen ist. Wahrscheinlich hat es die Struktur eines Bromcyclopentadienolats 49 und besitzt nach Protonierung offenbar eine noch geringere Stabilität als 27, so daß es bisher nicht isoliert werden konnte. Zu seinem Nachweis bot sich an, das instabile Addukt in situ zu derivatisieren und das Derivat zu identifizieren. In Vorversuchen wurde ermittelt, daß man das durch Addition von tert-Butyl-lithium an Dienon 14 in situ gebildete Anion von Cyclopentadienol 23 trotz sterischer Hinderung durch zwei benachbarte tert-Butylgruppen mit Acetylchlorid verestern konnte. Analog gelang es schließlich nach mehreren Ansätzen bei verschiedenen Reaktionsbedingungen mit Acetanhydrid den Acetylester 50 herzustellen.

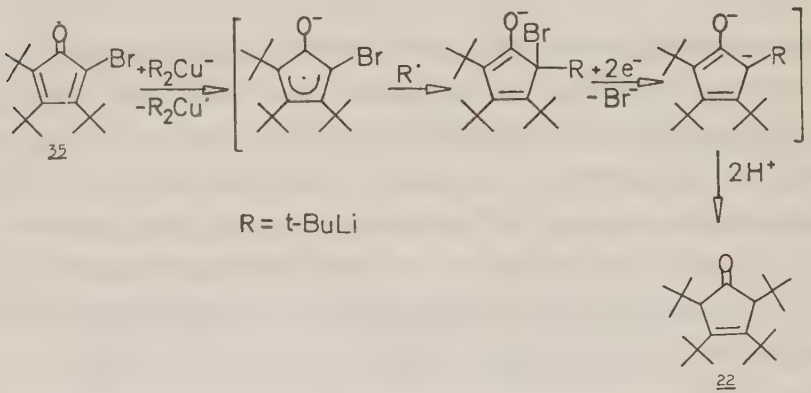


Bei derselben Reaktion erhält man vermutlich auch das Acetylderivat des Cyclopentadienols 27, von dem der Ester 50 nur schwer abzutrennen ist. (2-Brom-1,3,4,5-tetra-tert-butyl-cyclopenta-2,4-dienyl)-acetat (50) zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum die Acetylgruppe bei δ = 2.03 und 4 tert-Butylgruppen bei δ = 1.52, 1.48, 1.38 und 1.15 (vgl. Bromdienon 35: δ = 1.41, 1.37 und 1.27). Im Massenspektrum fehlen zwar die Molmassen 428/426, aber man findet die durch Abspaltung von Keten und Isobuten-Einheiten entstandenen bromhaltigen Fragmente 330/328 und 274/272. Den eindeutigen Strukturbeweis liefert das ^{13}C-NMR-Spektrum, in dem die Ring-C-Atome bei δ = 157.18, 156.44, 153.62 und 97.01 tert-Butylgruppen tragen (Aufspaltung zu komplizierten Multipletts durch Fernkopplung mit den Wasserstoffatomen der tert-Butylsubstituenten im Off-resonance-Spektrum), während das Signal bei 125.67 eindeutig dem brombenachbarten C-Atom zugeordnet werden kann. Die Acetylgruppensignale liegen bei δ = 169.00 und 22.51.

4.3 Mechanismus der Bildung von Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5)

Einwirkungen der tert-Butyl-cuprate auf 2-Brom-tri-tert-butyl-cyclopentadienon ergibt nur magere Ausbeuten des gesuchten Dienons 5. Produkte, die durch Einführung einer tert-Butylgruppe entstehen, findet man nur in polaren Lösungsmitteln wie THF. HOUSE[107] schlägt für die C-C-Verknüpfung durch Alkylcuprate einen Elektronentransfermechanismus vor, bei dem zunächst ein Anionradikal des α,β-ungesättigten Ketons durch Übertragung eines Elektrons gebildet wird. Die Kombination des Anionradikals

mit dem Alkylradikal des Kupferreagenzes führt zum substituierten, konjugierten Enolat. Im Fall des Bromdienons 35 würde auf dieser Stufe eine weitere Elektronenübertragung stattfinden und unter Isobuten-Bildung käme man zu dem substituierten und reduzierten Produkt 22.



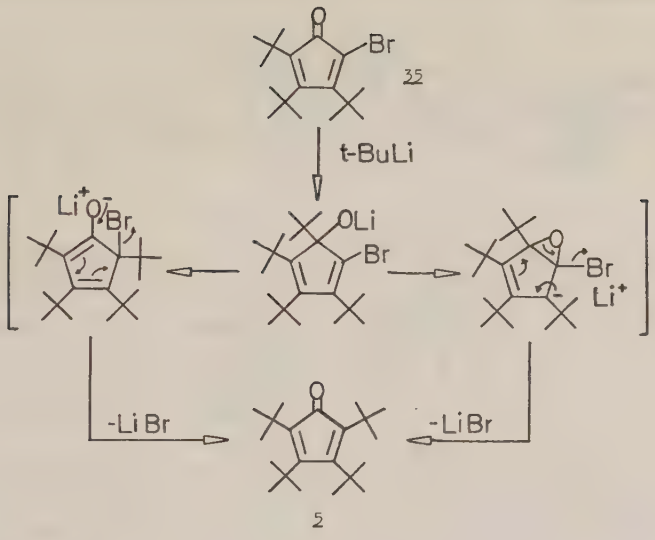
35

R = t-BuLi

22

Tert-Butyl-lithium dagegen addiert an die Carbonylgruppe zu dem instabilen Produkt 49, das überraschenderweise in der Wärme zu Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon umlagert.

OGLIARUSO et al.[108] klärten einen ähnlichen Umlagerungsprozess für das Addukt von Phenyl-lithium an Tetracyclon als [1,5]-Verschiebung des Phenylrestes auf. Eine analoge Reaktion des tert-butylsubstituierten Derivates ist allerdings schwer vorstellbar, da die Wanderungstendenz eines tert-Butylanions äußerst gering ist. Andererseits existiert wegen der Bildung des thermodynamisch günstigeren Enolats eine gewisse Triebkraft der Reaktion. Die geringe Ausbeute spricht für eine Beteiligung von tert-

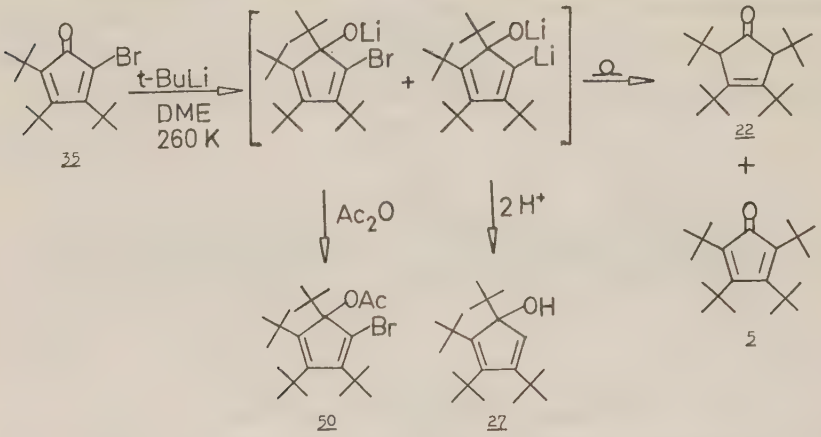


Butylgruppen, denn eine Isobuten-Abspaltung als Konkurrenzreaktion ist sehr wahrscheinlich. Dies zeigt auch der Zerfall der Cyclopentadienole 23 und 27.

Alternativ wäre eine Sauerstoffwanderung über ein Epoxid formulierbar, doch fehlen auch hier weitere Informationen zur Bestätigung des Reaktionsmechanismus.

Ebenfalls nicht endgültig geklärt ist die Entstehung von Cyclopentenon 22 bei der Reaktion von tert-Butyl-lithium mit Bromdienon 35. In Analogie zu dem oben dargelegten Schema könnte sich Cyclopentenon 22 durch [1,5]-Verschiebung aus dem metallierten Derivat von 49 bilden; dafür spricht die Isolierung des

Cyclopentadienols 27, wenn man bei tiefen Temperaturen quencht.

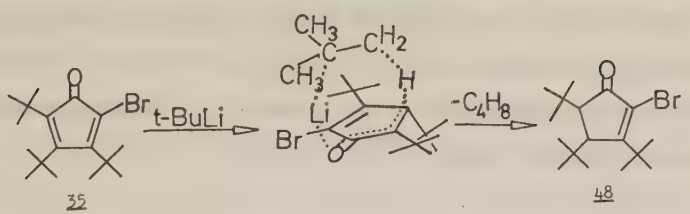


35 22 + 5 50 27

Wahrscheinlich verringert sich der Anteil der Zweitmetallierung bei Temperaturerhöhung, da sich gleichzeitig die Zersetzungsgeschwindigkeit von tert-Butyl-lithium erhöht, so daß bei tropfenweiser Zugabe der nicht augenblicklich an Bromdienon 35 addierte Überschuß des metallorganischen Reagenzes zersetzt wird (vgl. Kapitel 4.4 Syntheseoptimierung).

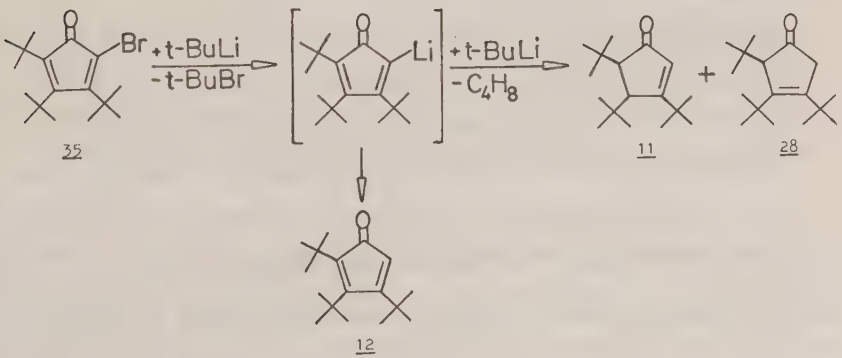
Brom-cyclopentenon 48 ist das Produkt der Hydridübertragung, wie sich durch Reaktion von tert-Butyl-magnesium-chlorid mit dem Bromdienon 35 in Dimethoxyethan zeigen läßt. Bei dieser Grignardreduktion geht das tert-Butyl-carbanion in Isobuten über. Wegen der fehlenden Solvation liegt tert-Butyl-lithium in unpolaren Lösungsmitteln als nicht-ionisierte Spezies vor, die geringe Carbanion-Aktivität zeigt. Deshalb sind Mehrzentrenprozesse bevorzugt[101]. Nimmt man an, daß Lithium mit dem Carbonylsauerstoffatom koordiniert, läßt sich die Hydridübertragung als kon-

zertierter Prozess formulieren.



35 48

Der Metall-Halogen-Austausch - bei Vinylbromiden in polaren Lösungsmitteln eine vorherrschende Reaktion[109] - ist im Fall des Bromdienons nur eine Nebenreaktion. In Pyridin, also unter Bedingungen, bei denen mit Sicherheit Metallierung des Lösungsmittels eintritt, findet man das durch Metallierung des Bromdienons 35 resultierende 2,3,4-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (12). Auch hier ist die Reduktion zum Cyclopentenon 48 Begleitreaktion. Die doppelt reduzierten Produkte, Cyclopentenon 11 und 28, entstehen vermutlich durch Reduktion des metallierten Bromdienons.



35 11 28

12

Nicht zuletzt sollte man die radikalische Reduktion als weitere Bildungsmöglichkeit der Produkte 11, 12 und 28 in Erwägung ziehen, da gerade dann Einelektronenprozesse eintreten können, wenn die Reaktionspartner sterisch anspruchsvolle Gruppen tragen. Beispiele dafür sind bekannt[101].

4.4 Syntheseoptimierung

Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5) ist als Vorstufe für die mögliche Umwandlung zum entsprechenden Cyclobutadien bzw. Tetrahedran eine Schlüsselverbindung. Ihre Synthese erfordert insgesamt 13 Reaktionsschritte, was verdeutlicht, daß jede Bemühung um eine Verbesserung der Ausbeute, bis dato von 16 %, außerordentlich lohnend ist. Das im vorangegangenen Abschnitt erläuterte Reaktionsschema gibt Hinweise darauf, durch welche Variation der Reaktionsbedingungen eine Ausbeutesteigerung erzielt werden könnte. In nahezu 50 Ansätzen ist die Optimierung der Reaktion untersucht worden. Die wesentlichen Punkte sind nachstehend zusammengefaßt:

a) Eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur unter 213 K ist in reinem Dimethoxyethan nicht möglich, weshalb bei 200 K mit einem THF/DME (1:10)-Gemisch und bei 175 K mit einem (1:2)-Gemisch gearbeitet wurde. Beide Verfahren liefern nach anschließendem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur weniger als 15 % Dienon neben fast 40 % Cyclopentenon 22.

b) Die geringe Stabilität von tert-Butyl-lithium in DME oberhalb 230 K (vgl. Stabilität von Butyl-lithium in Dimethoxy-

ethan: bei 273 K erfolgt innerhalb von 25 min vollkommene Zersetzung einer 0.3 M Lösung[110]) ließe sich ausnutzen, wenn die Additionsgeschwindigkeit an Bromdienon 35 hoch genug wäre, mit der Zersetzungsgeschwindigkeit zu konkurrieren. Tatsächlich beobachtet man bei 255 K eine rasche Umsetzung des Substrates, und nach der üblichen, nachträglichen Raumtemperaturbehandlung isoliert man 16 % Dienon 5.

c) Unerwartet erzielt man bei Erniedrigung der Konzentration des Ausgangsproduktes von 60 auf 10 bis 20 $mmol \cdot l^{-1}$ eine Steigerung der Ausbeute von 16 auf 22 - 23 % (16 mM).

d) Untersucht man für diese neuen Konzentrationsbedingungen nochmals die Reaktionstemperatur, stellt man fest, daß 255 K den optimalen Wert darstellen; bei Raumtemperatur sinkt die Ausbeute auf 10 % (eine Folge der raschen Reagenzzersetzung), bei 273 K beträgt sie 19 %, während bei 240 K keine Steigerung über 22 % erreicht wird.

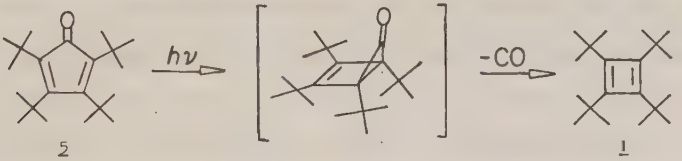
e) Auch die Umlagerung ist offensichtlich empfindlich von der Temperatur abhängig: Beläßt man den Ansatz im Kühlraum (273 K), ist auch nach 1 Woche die Umlagerung nicht vollständig, während Erwärmen auf 333 K die Reaktion zwar etwas beschleunigt, aber keine Ausbeuteverbesserung bringt.

Die beschriebenen Maßnahmen zeigen, daß trotz Variation der Reaktionsparameter, wie Konzentration und Temperatur, keine wesentliche Erhöhung (16 → 23 %) des Anteils an Tetra-tert-butyl-cyclo-

pentadienon (5) erzielt werden kann. Die Ursache für den Ausbeuteverlust dürfte in dem nur wenig reduzierbaren Anteil der Zweitmetallierung und in der "unsauberen" Umlagerung des Bromcyclopentadienolates 49 liegen.

5 Synthese von Tetra-tert-butyl-tetrahedran (2) durch Photolyse von Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5)

Durch Bestrahlung von 2,3,4-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon(12) erhielten MAIER und ALZÉRECCA[24] Tri-tert-butyl-cyclobutadien. Obwohl dies die einzige, bisher bekannte, erfolgreiche Photolyse eines Cyclopentadienons ist, war eine analoge Photospaltung von Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5) nicht ohne Chancen: Triebkraft der Reaktion könnte auch in diesem Fall die Aufhebung der ekliptischen Anordnung der tert-Butylgruppen beim Übergang in eine bicyclische, photolabile Zwischenstufe sein[111,112].



5 1

Um so enttäuschender waren die ersten Bestrahlungsversuche mit Wellenlängen ≥ 280 nm bei 13 K in einer Argonmatrix[113]. Erst bei Bestrahlung mit 254 nm-Licht (Vycorglas-Filter) wurde anhand von neu auftretenden (1762/1742 cm^{-1} und 2077 cm^{-1}) Absorptionen im IR-Spektrum eine, wenn auch sehr langsame, photochemische Umsetzung festgestellt.

5.1 IR-spektroskopische Untersuchung der Photolyse

Überraschenderweise nimmt die Photolyse von Dienon 5 auch bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln bzw. in einer Polyethylenmatrix nach Auskunft der IR-Spektren einen den Tieftem-

peraturversuchen entsprechenden Verlauf. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist deutlich höher. Nach kurzer Belichtungszeit (6 h) mit der Quecksilberniederdrucklampe sind in der Nujol-Matrix neben dem Dienon (1682 cm^{-1}) zwei neue Spezies (Banden bei 1752 und 2070 cm^{-1}) zu beobachten, für die aufgrund der Signallage die Strukturen der zum Ausgangsdienon 5 isomeren Verbindungen 1,2,4,5-Tetra-tert-butyl-tricyclo[2.1.0.$0^{2,5}$]pentan-3-on (51) und tert-Butyl-(1,2,3-tri-tert-butyl-cycloprop-2-enyl)-keten(52) passen. Das entsprechende, dreifach tert-butylsubstituierte Tricyclopentanon absorbiert bei 1760 cm^{-1} [114], während Derivate eines Cyclopropenylketens bisher nur als Zwischenstufen in Argon-Matrices bei Bestrahlung von Tricyclopentanonen aufgrund der IR-Befunde postuliert werden[20]. Nach weiterer Bestrahlung nehmen die Carbonylbanden gleichmäßig ab und sind nach 7 d verschwunden; das freigesetzte CO kann in Argon bei 13 K beobachtet werden (vgl. Abb. 3).

Unterhalb der für tert-Butylgruppen typischen Absorptionen[115] (1450 - 1200 cm^{-1}) weist das IR-Spektrum nur noch wenige markante Signale auf. Durch Vergleich mit einer authentischen Probe (Kennzeichnung D in Abbildung 3) können die Banden bei 595, 1201 und 1269 cm^{-1}, in Verbindung mit den tert-Butylgruppen-Absorptionen (1353 und 1382 cm^{-1}), dem Di-tert-butyl-acetylen (15) zugeordnet werden. Die nicht identifizierten Signale bei 880 und 1650 cm^{-1} lassen allerdings einen komplizierteren Reaktionsablauf als die einfache Bildung von Di-tert-butyl-acetylen vermuten.

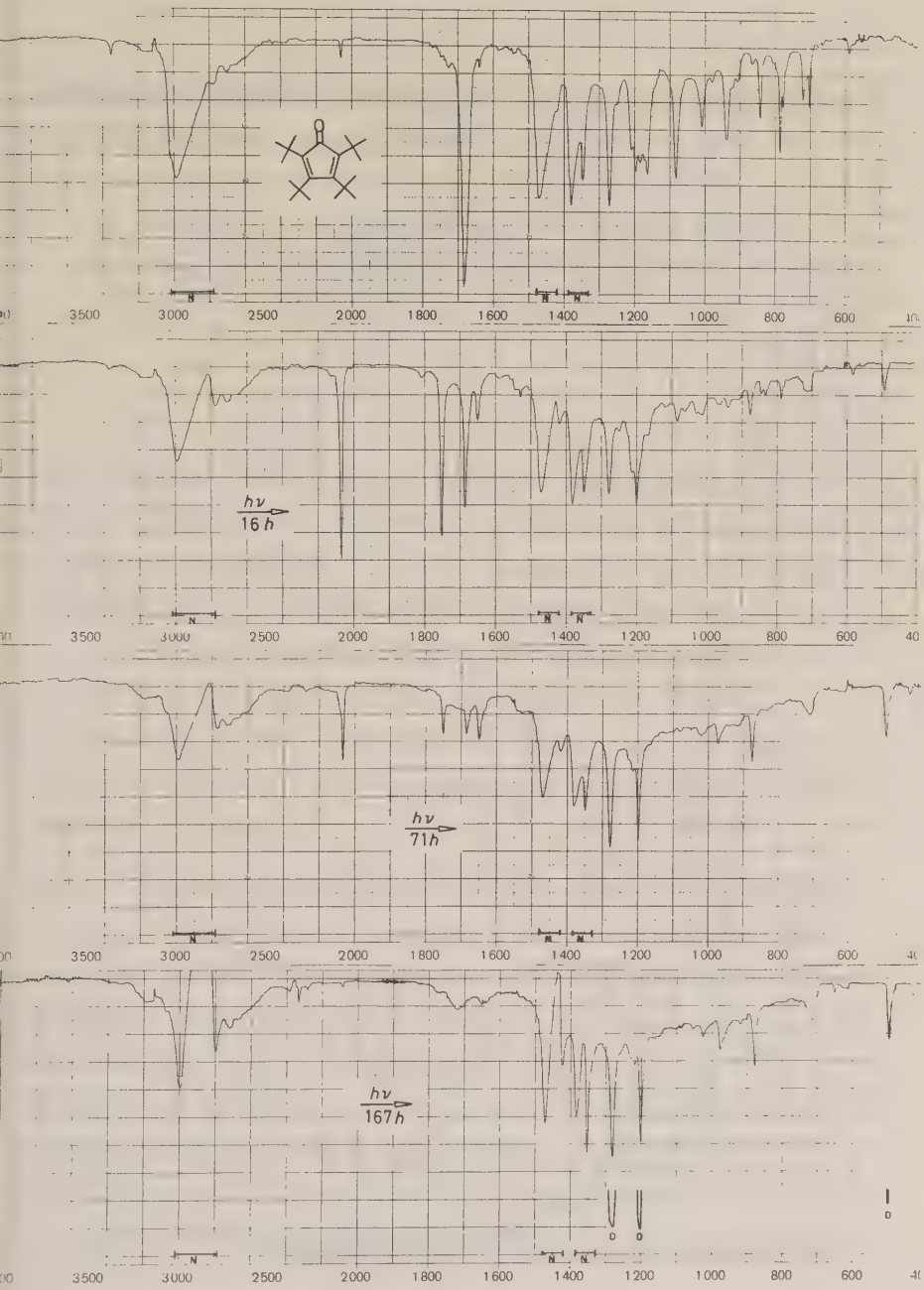


Abb. 3 IR-Spektren der Raumtemperaturbelichtung

Parallel durchgeführte UV-Untersuchungen in Cyclohexan liefern keine weiteren Informationen über die aus den IR-Experimenten bekannten Zwischenstufen: nach 20 h Belichtung einer stark verdünnten Lösung ist nur noch Endabsorption festzustellen. In konzentrierterer Lösung verläuft die Photolyse analog, allerdings mit sehr viel geringerer Geschwindigkeit (vgl. Abb. 4).

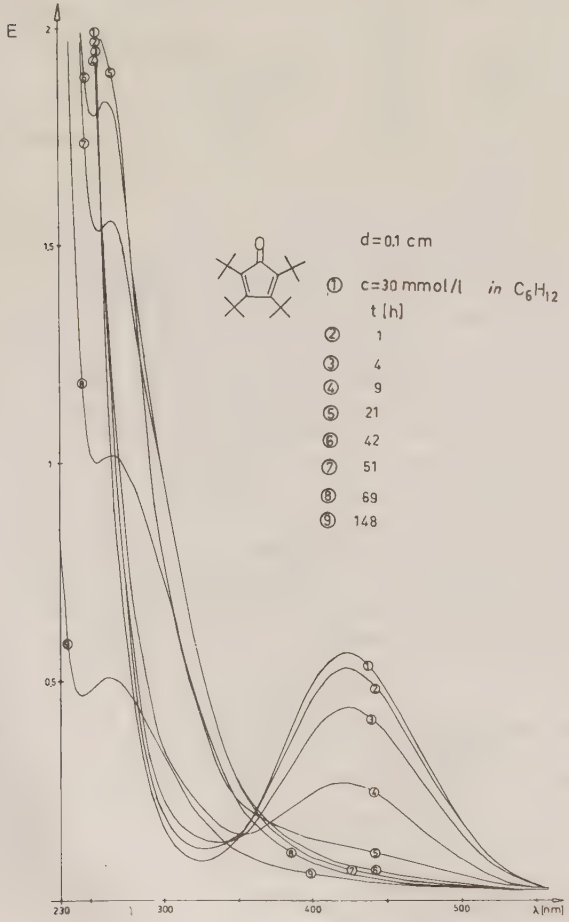
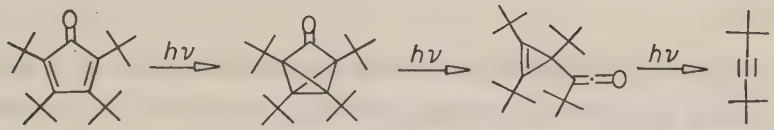


Abb. 4 UV-Spektren der Raumtemperaturbelichtung

Die IR- und UV-Befunde lassen sich in einem vorläufigen Photolyseschema wie folgt zusammenfassen:



2 51 52 15

5.2 NMR-spektroskopische Untersuchung der Photolyse

Ein wichtiges Teilergebnis der Photolysereaktion von Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon ist die Bildung seines Isomers Tricyclopentanon 51, das als aussichtsreiche Vorstufe für ein Tetrahedran anzusehen ist. Die Decarbonylierung cyclischer Ketone ist eine bekannte Reaktion, die um so leichter abläuft, je stärker gespannt das Ringsystem ist[116]. Diese Voraussetzung ist bei dem tert-butylsubstituierten Tricyclopentanon 51 in nahezu idealer Weise gegeben.

Für das Aufspüren einer Verbindung ohne funktionelle Gruppen ist die IR-Spektroskopie zu unspezifisch, insbesondere dann, wenn sich der gesuchte Kohlenwasserstoff wegen seiner hochsymmetrischen Struktur eher durch fehlende IR-Absorptionen auszeichnet, wie es für ein Tetrahedran vorausgesagt wird[13]. Dagegen bietet die NMR-Spektroskopie gerade für symmetrische Verbindungen eine empfindliche Identifizierungsmöglichkeit, da in diesem Fall mehrere Kerne bei einer einzigen Frequenz absorbieren und starke Signalintensitäten auftreten. Die NMR-spektro-

skopische Untersuchung der photochemischen Umsetzung von Dienon 5 würde daher auch kleine Mengen von Tetra-tert-butyl-tetrahedran(2) anzeigen.

Belichtet man in einem abgeschmolzenen Quarz-NMR-Rohr eine Probe von Dienon 5 in einer Mischung von THF-D_8 und Methylcyclohexan-D_{14} bei 195 K mit einer Hg-Niederdrucklampe und verfolgt den Reaktionsfortschritt durch Raumtemperatur-^{1}H-NMR-Messungen (60 MHz), findet man neben den abnehmenden Signalen des Ausgangsdienons (δ = 1.38, 1.27) zunächst zwei neue Signale bei δ = 1.34 und 1.22, die dem Tetra-tert-butyl-tricyclopentanon 51 zugeordnet werden können. Nach längerer Belichtung erkennt man an der Verstärkung des Signals bei 1.27 und dem Auftauchen zweier weiterer Signale bei δ = 1.15 und 0.90 die Bildung des Cyclopropenylketens, für das ja 3 Signale zu erwarten sind. Analysiert man die Spektrenfolge genauer, entdeckt man bereits nach kurzen Belichtungszeiten ein Signal bei δ = 1.18, das sich mit fortdauernder Belichtung in der Intensität nicht wesentlich steigert.

Statt dessen wächst auf Kosten aller anderen Signale bei δ = 1.15 ein Peak, der am Ende der Belichtung das stärkste Signal ist. Bei diesem Belichtungsversuch wird gleichzeitig festgestellt, daß alle NMR-spektroskopisch beobachteten Verbindungen bei Raumtemperatur zumindest eine begrenzte Stabilität besitzen; dies ist bereits bei den Raumtemperaturbelichtungen der IR-Serie erkannt worden. Die Identität des Endproduktsignales konnte in einem zweiten Belichtungsversuch bei Raumtemperatur eindeutig ermittelt werden: Das Endprodukt zeigte im ^{13}C-NMR-Spektrum drei

Signale bei δ = 86.48, 31.58 und 27.46 (Lösungsmittel Cyclohexan-D_{12}). Diese weisen die Verbindung als Di-tert-butyl-acetylen aus.

Obgleich auch diese Versuche keinen Nachweis des gesuchten Tetrahedrans erbracht haben, hat die Wiederholung der Raumtemperaturbelichtung in Cyclohexan-D_{12} und ihre kombinierte ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchung[+)] eine neue Spur einer unbekannten Verbindung aufgezeigt. Nach 18 h Belichtung beobachtet man im gedehnten ^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz) 10 Signale, wovon 8 den bisher beschriebenen Verbindungen 5, 51, 52 und 15 zugeordnet werden können; 2 Signale im Abstand von 0.4 Hz bei 1.20 ppm gehören zu einer oder zwei neuen Verbindungen (vgl. Abb. 5).

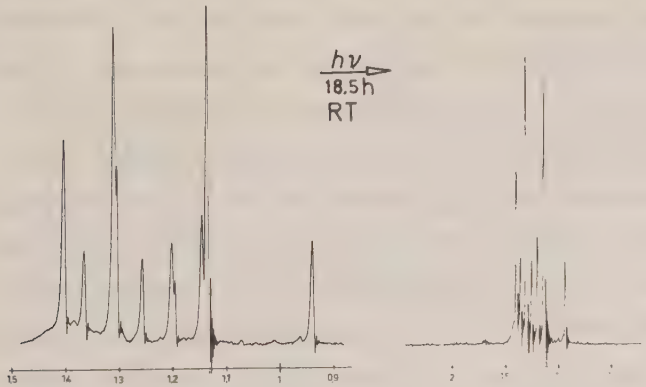


Abb. 5 ^{1}H-NMR-Spektrum der Raumtemperaturbelichtung

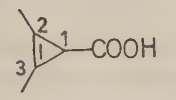
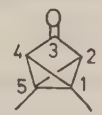
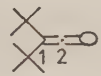
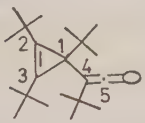
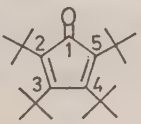
[+)] Herrn Dr. R. Matusch danken wir für die Aufnahme und Hilfe bei der Interpretation dieser und der folgenden langen Serie von ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum findet man mehr als 30 Signale mit unterschiedlicher Intensität. Es bedurfte einer generalstabsmäßigen Analyse unter Einschluß der folgenden Versuchsserien, um für die aufgrund von IR- und ^{1}H-NMR-Messungen postulierten Strukturen die Bestätigung anhand der zugeordneten ^{13}C-NMR-Signale zu erhalten. Hilfreich beim Auffinden der charakteristischen Absorptionen waren vermessene Vergleichsspektren von Di-tert-butyl-keten[117], 1,5-Dimethyl-tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-3-on[118] ("Doering-Keton") und 1,2-Dimethyl-cyclopropen-3-carbonsäure[118]. Tabelle 6 gibt die Vergleichssubstanzen und die neugewonnenen Verbindungen mit ihren Gerüst-C-Signalen wieder.

Nach unseren Erfahrungen und den in der Literatur[84] beschriebenen systematischen Tieffeldverschiebungen der tert-butylsubstituierten C-Atome um 25 bis 30 ppm sollte man für ein Cyclopropenylketen aufgrund der Inkremente aus den Vergleichsverbindungen die Cyclopropenring-C-Atome bei δ = 125 und 40, das Keten-C-Atom bei δ = 30 und das Carbonyl-C-Atom bei 200 ppm finden. Dies stimmt mit den tatsächlich aufgefundenen Werten recht gut überein. Auch die Struktur des Tricyclopentanons 51 läßt sich durch Vergleich der gemessenen Signalwerte mit den aus dem "Doering-Keton" extrapolierten Daten (Carbonyl-C bei δ = 185, Ring-C-Atome bei δ = 60 und 30) als gesichert ansehen. Besonders signifikant ist in diesem Fall die übereinstimmend festgestellte außergewöhnliche Lage der Carbonyl-C-Frequenz.

Auf zwei Schwierigkeiten bei der Auswertung der ^{13}C-NMR-Spektren sei an dieser Stelle hingewiesen:

Tab. 6 ^{13}C-NMR-Signale von 5, 51, 52 und Vergleichssubstanzen

Verbindung	C=C	C	C=O
 $(CDCl_3)$	(2/3) 101.99	(1) 22.97	(4) 183.93
 (CD_2Cl_2)		(2/4) 41.32 (1/5) 13.70	(3) 184.86
	(1) 51.74		(2) 201.96
51 $(C_2D_5)_2O$		(2/4) 59.89 (1/5) 34.31	(3) 188.81
 52 $(C_2D_5)_2O$	(4) 44.54 (2/3) 128.96	(1) 39.18	(5) 205.22
 5 $(C_2D_5)_2O$	(2/5) 143.12 (3/4) 175.77		(1) 197.19

a) Zwar konnten noch Signale unterschieden werden, die weniger als 0.5 Hz (= 0.02 ppm) auseinanderlagen, jedoch bewirkte die Veränderung der Temperatur (mehr als der Wechsel zu anderen Lösungsmitteln) unter Umständen eine Verschiebung um mehr als 50 Hz (= 2 ppm). Eine eindeutige Zuordnung aufgrund von Off-resonance-Spektren gibt es für quartäre C-Atome nicht. Die Zuordnung der tert-Butylgruppen-Signale im Bereich von 25 bis 40 ppm war im Reaktionsgemisch schwierig und erfolgte erst nach Isolierung der Verbindungen.

b) Wegen der unterschiedlichen Relaxationsprozesse der verschiedenen Kohlenstoffkerne ist eine quantitative Auswertung der NMR-Signale im Hinblick auf die Produktverteilung nur bedingt möglich[84]. Es wurde versucht, den relativen Anteil anhand eines Vergleichs der Signalintensitäten von C-Atomen mit möglichst magnetisch äquivalenter Umgebung der jeweiligen Verbindungen festzulegen.

Welche ^{13}C-NMR-Absorptionen korrelieren nun mit den neuen, unbekannten ^{1}H-NMR-Absorptionen? Weiterbelichtung des untersuchten Ansatzes (187 h) bringt nicht die erhoffte Anreicherung der unbekannten Verbindung, sondern man findet nahezu ausschließlich Di-tert-butyl-acetylen (15). Alle Substanzen, außer dem Endprodukt, sind somit bei Raumtemperatur photolabil.

Wie in der Einleitung erläutert wurde, war für ein Tetrahedranderivat nur eine geringe Stabilität bei Raumtemperatur zu erwarten. Um daher mögliche thermische Reaktionen bei der Photolyse zu unterdrücken, wurden Tieftemperaturbelichtungen und, verbun-

den damit, Tieftemperatur-^{13}C-NMR-Messungen nach verschiedenen Belichtungszeiten durchgeführt.

Als Reaktionsgefäß diente ein 5 mm-Quarzrohr, durch das die für Belichtungen günstige Schichtdicke erreichbar war, mit einem angeschmolzenen 12 mm-Duranglas-NMR-Rohr als Meßzelle. Die Thermostatisierung geschah mittels flüssigem Stickstoff, der entweder als "Kühlflüssigkeit" oder als kaltes Gas in verdampfter Form eingesetzt wurde; wegen der von außen erfolgenden Bestrahlung mit der Hg-Niederdrucklampe und der im Bereich von 77 bis 200 K zu variierenden Reaktionstemperaturen war der optisch transparente Stickstoff das universelle und einzig einsetzbare Kühlmittel.

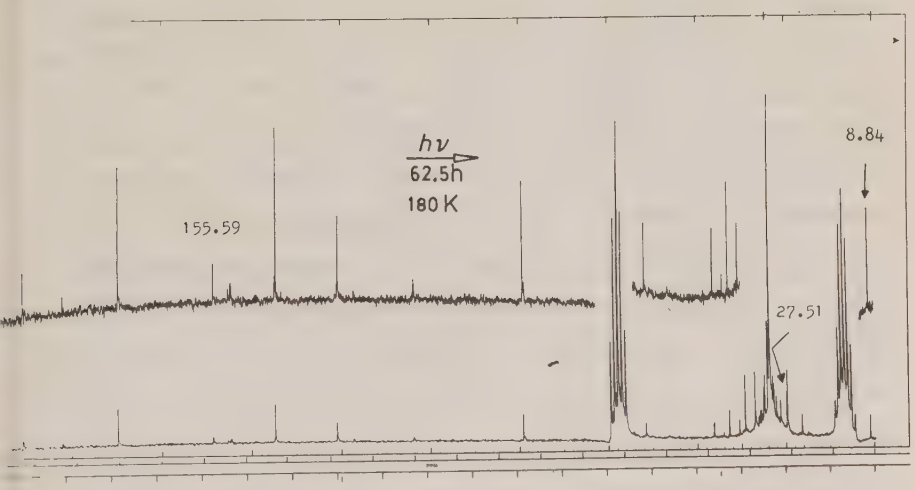


Abb. 6 ^{13}C-NMR-Spektrum der Tieftemperaturbelichtung

Die Tieftemperaturbelichtung (180 K) in Diethylether-D_{10} und Messung bei derselben Temperatur offenbarte endlich zwei zusätzliche Signale, für die noch keine Zuordnung bestand: δ = 8.84 und 27.51; letzteres erstaunlicherweise nur um 0.1 ppm tieffeldverschoben gegenüber dem Signal der quartären tert-Butylgruppen-C-Atome von Di-tert-butylacetylen (15), das sich auch bei den Tieftemperaturversuchen im Reaktionsgemisch befand. Ein weiteres, unbekanntes Signal lag bei δ = 155.59, das aufgrund seiner chemischen Verschiebung sehr gut mit der Struktur eines Cyclobutadiens (Tri-tert-butyl-cyclobutadien: δ = 151.4, 144.7, 126.2) vereinbar wäre. Der Bereich der tert-Butylgruppen-Signale war wegen der bei dieser Temperatur eingefrorenen Rotation nicht auswertbar.

Wird die Belichtung bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs in einer Methylcyclohexan-D_{14}/Diethylether-D_{10}-Matrix durchgeführt, ist der Reaktionsfortschritt insgesamt langsamer, jedoch ist der Anteil der Zwischenstufen 51 und 52 geringer. Besonders das Verhältnis der Signalintensitäten bei δ = 27.51 und 27.41 verändert sich zugunsten der unbekannten Verbindung, was - gleiche Relaxationsverhältnisse vorausgesetzt - für eine stärkere Anreicherung im Vergleich zu Di-tert-butyl-acetylen (15) spricht.

Die bis dahin durchgeführten und spektroskopisch untersuchten Serien von Belichtungen hatten immer zu Produktgemischen geführt, so daß die spektroskopischen Eigenschaften des vermuteten Tetra-tert-butyl-tetrahedran (2) nicht getrennt ermittelt

werden konnten. Es wurden wertvolle Hinweise auf die Reaktionsbedingungen gesammelt, unter denen die neuen Verbindungen optimal angereichert werden konnten:

a) Belichtung bei 77 K ergibt das vermutete Tetrahedran 2 und Di-tert-butylacetylen (15)

b) Belichtung bei 150 bis 200 K führt zur Anreicherung der Zwischenstufen Tricyclopentanon 51 und Cyclopropenylketen 52.

5.3 Präparative Photolyse

Zur Isolierung und Identifizierung von dem vermuteten Tetrahedran 2 wurde eine Lösung von Dienon 5 in Rigisolve bei 77 K 105 h bestrahlt. Nach Abzug der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde der honiggelbe Rückstand in Diethylether-D_{10} gelöst und ^{13}C-NMR-spektroskopisch vermessen (alle Operationen unter Luftausschluß bei 200 K). Das erhaltene Spektrum wies neben den Signalen von Di-tert-butylacetylen (15) (δ = 86.55, 27.46, 31.37) und 2,2-Dimethylbutan (δ = 9.11, 28.93, 30.77, 36.65), das Bestandteil des Matrix-Lösungsmittels war, drei Signale bei δ = 8.98, 27.58 und 31.85 auf, die mit der hochsymmetrischen Struktur eines vierfach tert-butylsubstituierten Tetrahedrans 2 vereinbar wären. Um so mehr überraschte, daß das Raumtemperaturspektrum der Probe außer einer temperaturbedingten Verschiebung der Signale keine Veränderung zeigte. Nachdem die Probe zur Vertreibung des Acetylens 15 und des Lösungsmittels im Stickstoffstrom eingedampft und wieder mit Diethylether-D_{10} aufgenommen wurde, fand man im ^{1}H-NMR-Spektrum ein Singulett bei

δ = 1.21 - was ebenfalls für eine kugelsymmetrische Verbindung vom Typ 2 zu erwarten ist. Kleine Signale bei δ = 0.96, 1.15 und 1.33 ließen Keten 52 als Verunreinigung erkennen. Erste Versuche, auf die Probe Sauerstoff oder Wasser einwirken zu lassen, veränderten das Spektrum ebensowenig wie Erwärmen auf 375 K. Dies offenbarte eine für ein Tetrahedran unvorhergesehene Stabilität. Noch erstaunlicher war, daß die Verbindung durch Chromatographie an SiO_2 gereinigt werden konnte.

Nach dreißigstündiger präparativer Belichtung von Dienon 5 bei 200 K erhält man ein Gemisch der Produkte 2, 5, 51 und 52. Die chromatographische Auftrennung an SiO_2 ist schwierig; während mit einem Pentan/Ether-Gemisch in der ersten Fraktion Tetrahedran 2, in der zweiten Cyclopropenylketen 52 eluiert wird, trennen sich Tricyclopentanon 51 und Dienon 5 in der folgenden Fraktion nicht. Das Tricyclopentanon 51 ist auf der Säule recht instabil und isomerisiert zum Keten 52. Nahezu reines Produkt 51 erhält man erst bei zweimaliger Tieftemperaturchromatographie mit verschiedenen Laufmitteln. Auf diese Weise ist es möglich, von den Zwischenstufen der Photolyse genügende Mengen zur Identifizierung und zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus herzustellen.

Für die Reindarstellung größerer Mengen (etwa 100 mg) Tetra-tert-butyl-tetrahedran (2) sind Belichtungen von Dienon 5 in Rigisolvematrices (77 h bei 77 K) in dünnen Quarzrohren mit 254 nm-Licht ausgeführt worden. Dieses Verfahren ist technisch weniger aufwendig, als die Bestrahlung unter Thermostatisierung

mit verdampftem Stickstoff (Problem der Regulation). Gleichzeitig ist nach den Ergebnissen der orientierenden Vorversuche unter diesen Bedingungen eine größere Ausbeute an Tetrahedran 2 zu erzielen. Man zieht mit dem Lösungsmittel alle leichtflüchtigen Bestandteile des Photolysats vorsichtig ab, chromatographiert das ölige Rohprodukt bei 260 K an SiO_2 und sublimiert das in der ersten Fraktion eluierte Tetrahedran im Wasserstrahlpumpenvakuum bei 315 K. Man erhält einen weißen Feststoff in der Form fiedriger Kristalle (vgl. Abb. 7).

In den nachfolgenden Fraktionen eluiert man noch kleine Mengen von Keten 52 und gemeinsam mit dem Ausgangsdienon 5 das Tricyclopentanon 51.

5.4 Physikalische Eigenschaften von Tetra-tert-butyl-tetrahedran (2)

Für ein Tetrahedran-Derivat gibt es bisher weder ein stabiles Vergleichsmolekül, noch sind irgendwelche spektroskopischen Eigenschaften eines als instabile Zwischenstufe[8] nachgewiesenen Tetrahedrans berichtet. Gleichzeitig sagen die Theoretiker voraus, daß die Spannungsenergie einer Bindung im unsubstituierten Tetrahedran 88 - 96 kJ/mol[13] beträgt, die Spannungsenergie pro C-Atom sogar 138 kJ/mol. Die berechnete Dissoziationsenergie einer Bindung im unsubstituierten Grundkörper ist mit 71 kJ/mol[12] extrem niedrig. Es mutet daher unwahrscheinlich an, daß der durch Belichtung von Dienon 5 erhaltene weiße Feststoff, der luft- und feuchtigkeitsstabil ist und sich erst bei einer

Abb. 7 Sublimiertes Tetra-tert-butyl-tetrahedran (Größe des Objektes: ca. 0.5 mm)[+)]

[+)] Herrn P. Götzky danken wir für die Aufnahme des Kristalls.

Temperatur oberhalb 400 K zersetzt, Tetra-tert-butyl-tetrahedran ist. Im folgenden werden deshalb die spektroskopischen Daten zusammengestellt, aufgrund derer die Struktur der Verbindung als gesichert angesehen werden muß.

NMR-Spektren

Den klarsten Hinweis auf die außergewöhnliche Struktur eines Kohlenstofftetraeders liefert die ^{13}C-NMR-spektroskopische Messung (vgl. Abb. 8).

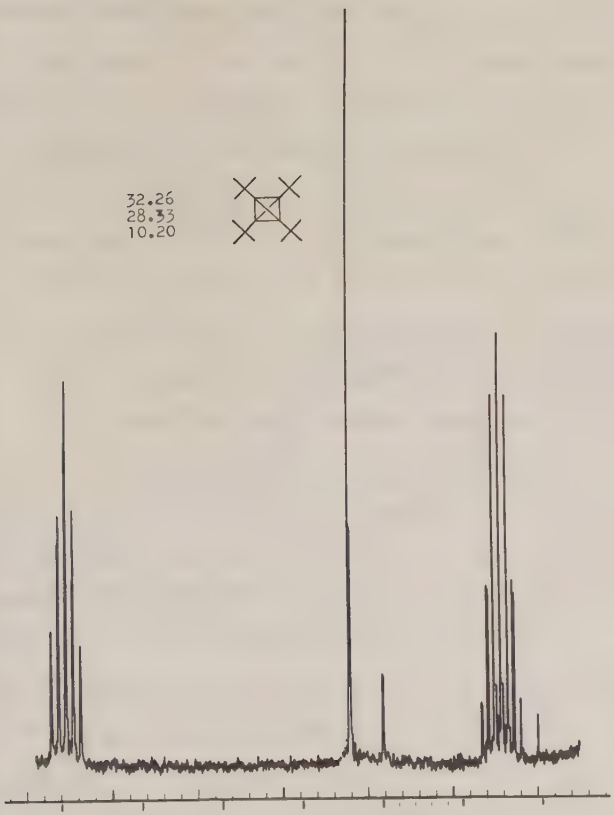


Abb. 8 ^{13}C-NMR-Spektrum von Tetra-tert-butyl-tetrahedran

Von CHRISTL wurden die ^{13}C-Kernresonanzeigenschaften von Bicyclo [1.1.0]butan-Derivaten systematisch untersucht[119]. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, daß die Signale der Brückenkopfatome bei hohem Feld in der Gegend der chemischen Verschiebung von Tetramethylsilan zu beobachten sind.

Das Signal der C-Atome des Tetrahedrangerüstes (δ = 10.20) erscheint bei sehr hohem Feld, wenn man in Rechnung stellt, daß die Substitution mit tert-Butylgruppen eine paramagnetische Verschiebung von 25 bis 30 ppm bewirkt. Vom unsubstituierten Tetrahedran wäre das Signal also bei δ = -15 bis -20 zu beobachten (zum Vergleich die Signale der Brückenkopf-C-Atome in Bicyclobutanen: δ = -3 bis 5)[119]. Eine solche Signallage unterscheidet sich deutlich von der anderer polycyclischer Kohlenwasserstoffe wie Cuban (δ = 47.3)[121] und Prisman (δ = 30.6)[122], die wegen ihrer Symmetrie ebenfalls nur 1 Signal für die Gerüst-C-Atome aufweisen. Im Einklang mit der Symmetrie des Tetrahedrans 2 findet man für alle vier tert-Butylgruppen je ein Signal für die Methylgruppen und die quartären C-Atome (δ = 32.26 und 28.33). Ähnlich den tert-Butylgruppensignalen von Acetylen 15 ist die Signallage invertiert: die quartären C-Atome absorbieren relativ zu den Methylgruppen bei höherem Feld, fast identisch mit denen des Acetylens 15 (δ = 31.58 und 27.41). Die Umkehrung der normalen Reihenfolge im Spektrum bezüglich der primären und quartären C-Atome ist ein wichtiger Hinweis auf die Art der Bindung zu den Substituenten, die demnach wie beim Acetylen 15 aus einem sp-hybridisierten Orbital der Ringgerüstatome gebildet sein müßte (vgl. entsprechende Voraussagen[13,16] und Bicyclobutanverbindungen[119,120]).

Das ^{1}H-NMR-Spektrum mit einem einzigen Signal bei δ = 1.21 erhärtet die Annahme einer hochsymmetrischen Struktur (vgl. Abb.9).

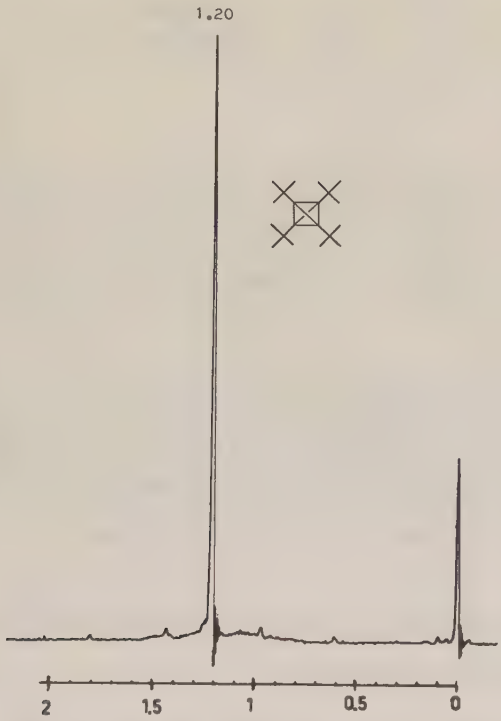


Abb. 9 ^{1}H-NMR-Spektrum von Tetra-tert-butyl-tetrahedran

Massenspektrum

Ein hochaufgelöstes Massenspektrum beweist die Molmasse von Tetrahedran 2. Die gefundenen Werte von 276.2814 (ber. 276.2815) und 277.2852 (Isotopenpeak, ber. 277.2851) lassen nur eine einzige Elementarzusammensetzung aus den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff zu: $C_{20}H_{36}$. Mit einem Feldionisationsexperiment[+)] läßt sich sicherstellen, daß die Masse 276 kein Fragment, sondern

---

[+)] Herrn Dr. K. Steinbach danken wir für die Aufnahme der Spektren.

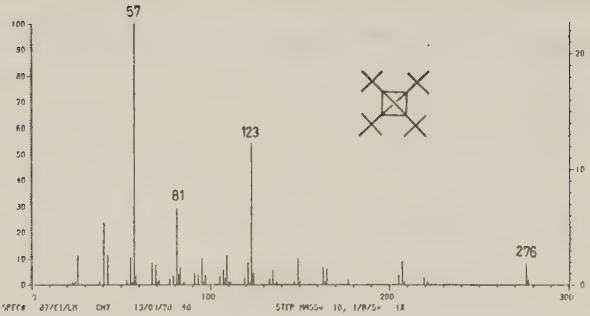


Abb. 10 Massenspektrum von Tetra-tert-butyl-tetrahedran

die Molmasse ist.

Das Fragmentierungsmuster, das man durch Elektronenstoßionisation (vgl. Abb. 10) erhält, deckt wiederum die "Verwandtschaft" mit Di-tert-butylacetylen (15) auf: Hauptbruchstücke sind die Massen 123 (2,5,5-Tri-methyl-hex-3-in-2-yl-Kation), 81 (3,3-Dimethyl-but-1-in-1-yl-Kation) und 57 (tert-Butyl-Kation). Tetra-tert-butyl-tetrahedran (2) zerfällt bei Ionisierung primär in Di-tert-butylacetylenfragmente.

Schwingungsspektren

Die Schwingungsfrequenzen im Infrarot- und Ramanspektrum sind für das unsubstituierte Tetrahedran berechnet worden[13]. Die Pulsation des C_4-Tetraeders (T_d-Symmetrie) wäre demnach bei 1550 cm^{-1} zu finden.

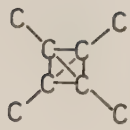
Eine Analyse der Schwingungsspektren[+] von Tetra-tert-butyl-

---

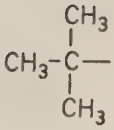
[+] Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke danken wir für die ausführliche Analyse der IR- und Raman-Spektren.

Abb. 11 Schwingungsspektren von Tetra-tert-butyl-tetrahedran

tetrahedran (2) - immerhin ein T_d-symmetrisches System von 56 Atomen - zeigt, daß bei weitem nicht alle theoretisch zu erwartenden 45 Schwingungen beobachtbar sind. Macht man daher die Näherung, daß die Methylgruppenschwingungen nicht mehr hinreichend koppeln und legt der Schwingungsanalyse ein C_4-C_4-Gerüst mit T_d-Symmetrie und einen unabhängigen tert-Butylgruppenrest mit C_{3v}-Symmetrie zugrunde, erhält man 25 theoretisch beobachtbare Grundschwingungen, davon 14 im IR-Effekt und 25 im Raman-Effekt.



T_d



C_{3v}

Tatsächlich sind im Raman-Spektrum 22, im IR-Spektrum 15 (ohne CH_3-Valenzschwingungen) zu sehen, was eine hinreichende Übereinstimmung darstellt. Die charakteristische Pulsationsschwingung des Tetraedergerüstes von Tetra-tert-butyl-tetrahedran (2) mit der Rasse A_1 ist unter den polarisierten Banden (Kennzeichnung:p) im Ramanspektrum zu suchen. Von den drei aufgrund der Frequenzlage von C-C-Einfachbindungen (ca. 1000 cm^{-1}) dafür in Frage kommenden Banden (1683, 828 und 575 cm^{-1}) ist diejenige bei 575 cm^{-1} typisch für die symmetrische $C(CH_3)$-Deformation der tert-Butylgruppen, während diejenige bei 828 cm^{-1} der symmetrischen Valenzschwingung der an das C_4-Gerüst gebundenen tert-Butylreste zugeordnet werden kann. Die verbleibende Bande bei 1683 cm^{-1} rührt demnach von der Pulsationsschwingung des Tetra-tert-butyltetrahedrans (2) her. Ihre für eine C-C-Bindung auffällig kurzwellige Lage erklärt sich vermutlich zum einen aus einer Verschiebung durch Spreizung der Frequenzlage aufgrund mechanischer Kopplung mit der symmetrischen Valenzschwingung der tert-Butylsubstituenten (828 cm^{-1}), zum anderen aus einem erheblichen Spannungseffekt, der ja für einen C_4-Tetraeder zu erwarten ist. Für die ungewöhnlich breite Form der Bande ist möglicherweise

eine Abweichung des Moleküls von der T_d-Symmetrie verantwortlich, wofür auch die Beobachtung der an sich IR-inaktiven A_1-Schwingung im IR-Spektrum bei 838 cm^{-1} (geringe Intensität) spricht. Rechnungen von MISLOW et al.[123] kommen zu dem Ergebnis, daß alle tert-Butylsubstituenten um 14° in dieselbe Richtung gedreht sind und das Molekül also keine T_d-Symmetrie mehr besitzt, sondern chiral ist.

UV-Spektrum

Erwartungsgemäß findet man für Tetra-tert-butyl-tetrahedran nur Endabsorption (vgl. Abb. 12).

Addendum: Stabilität des Tetra-tert-butyl-tetrahedran (2)

Ein endgültiger und sicherer Beweis für das intakte Tetrahedrangerüst ist erst von einer Röntgenstrukturanalyse[124] zu erwarten. Gleichwertige Beweiskraft besitzt das Ergebnis der thermischen Behandlung von Tetra-tert-butyl-tetrahedran: beim Erhitzen auf über 400 K in 1,1,3,3,5,5-Hexakis-(trideuteromethyl)-1,3,5-trisila-cyclohexan erfolgt quantitative Isomerisierung zu Tetra-tert-butyl-cyclobutadien (1)[125] (^{13}C-NMR: δ = 155.24, 32.64, 31.29; ^{1}H-NMR: δ = 1.17), das die von MAIER und ALZÉRRECCA[24] gefundene, für Cyclobutadien typische Reaktion mit Sauerstoff zum Dioxetan eingeht. Bestrahlung des Cyclobutadiens 1 bei Raumtemperatur in Lösung führt zum Tetrahedran 2 zurück.

Die unerwartete Stabilität des Tetra-tert-butyl-tetrahedran (2) erklärt sich möglicherweise damit, daß die tert-Butylgruppen

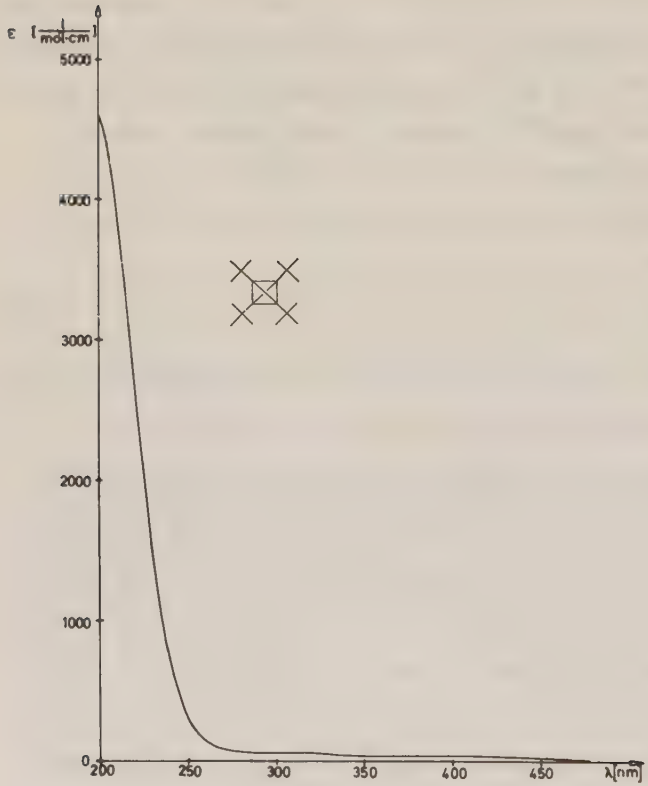


Abb. 12 UV-Spektrum von Tetra-tert-butyl-tetrahedran

als Substituenten dreierlei Effekte auf das C_4-Grundgerüst ausüben:

a) Sie schirmen das reaktive Zentrum des Moleküls stark ab, wie schon die Versuche zur Derivatisierung und Funktionalisierung von Tetra-tert-butyl-cyclopentenonen (21 bzw. 22) zeigten.

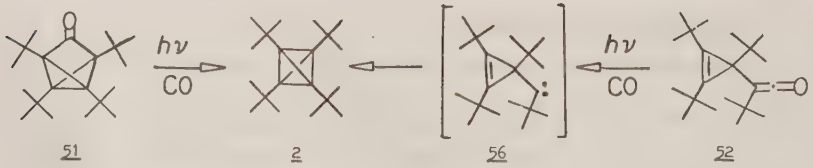
b) Die voluminösen tert-Butylgruppen ordnen sich gleichmäßig sphärisch um den C_4-Tetraeder an. Eine Veränderung des innen liegenden Gerüstes erfordert daher die Umordnung der sperrigen äußeren Gruppen, die einem solchen Prozess wegen der gegenseitigen anziehenden Wechselwirkung[126] Widerstand leisten (Korsett-Prinzip). Anstelle einer bei tert-Butylsubstitution beobachteten Labilisierung von C-C-Bindungen[127] und Begünstigung der Diradikalbildung tritt in diesem Fall eine stabilisierende Wirkung in den Vordergrund.

c) Der Austausch der H-Atome des unsubstituierten Tetrahedrans gegen tert-Butylgruppen erhöht die Zahl der effektiven inneren Freiheitsgrade des Moleküls auf ein Vielfaches. Dies bedeutet nach dem Rice-Ramsperger-Kassel-(RRK)-Modell[128] des unimolekularen Zerfalls aktivierter Teilchen, daß die Geschwindigkeit der Verteilung der zugeführten Energie über die inneren Freiheitsgrade des Moleküls groß im Vergleich zu der Geschwindigkeit des Zerfalls ist und die zum Bruch einer Bindung notwendige Aktivierungsenergie als Rotations-Schwingungsenergie des gesamten Moleküls dissipiert werden kann.

5.5 Mechanismus der Photolyse

Wie die gewonnenen Ergebnisse zeigen, führt die Belichtung des Dienons 5 zunächst zum Tricyclopentanon 51, und nicht, wie im Fall des tri-tert-butylsubstituierten Cyclopentadienons 12 zum Hausenon[112, 113]. Beide Reaktionswege sind photochemisch er-

laubte Prozesse ([π^2s + π^2s] bzw. [π^2a + π^2a]). Eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten bieten Modellrechnungen von THIEL[129], der für die Tri-tert-butylcyclopentadienone 12 und 14 die Geometrien der bicyclischen und tricyclischen Isomere berechnet hat. Wegen der cis-ständigen tert-Butylgruppen in dem von 14 abgeleiteten Hausenon wird die Bindung zwischen den beiden α-ständigen C-Atomen auf eine Länge von 164.7 pm gedehnt, während sie in dem isomeren Hausenon 158.7 pm mißt. Auch das von 5 abgeleitete Hausenon würde aufgrund der cis-ständigen tert-Butylgruppen eine stark gedehnte Bindung aufweisen. Zudem erkennt man an einem Molekülmodell, daß die Anordnung der tert-Butylgruppen in Tricyclopentanon 51 bereits annähernd so günstig wie in Tetra-tert-butyl-tetrahedran (2) ist. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß auch die unterschiedliche Anregungsenergie (12 wird mit der Wellenlänge λ = 313 nm angeregt, 5 mit λ = 254 nm) zu verschiedenen Photoprodukten führt. QUINKERT et al.[130] haben einen derartigen Sachverhalt am Beispiel der Cyclohexadienone belegt. Beide, Tricyclopentanon 51 und Cyclopropenylketen 52, sind potentielle Vorstufen für eine photochemische Decarbonylierung zu Tetrahedran 2.



51 2 56 52

Einen Hinweis auf den photochemischen Tetrahedranvorläufer erhält man, wenn man anhand der Spektren der ^{1}H-NMR-spektrosko-

pisch beobachteten Belichtungsserien eine grobe Kinetik der Photolyse abschätzt, indem man die vermessene Signalhöhe proportional zum Produktanteil (%) setzt und diese Werte in Abhängigkeit von der Belichtungszeit (t) graphisch aufträgt:

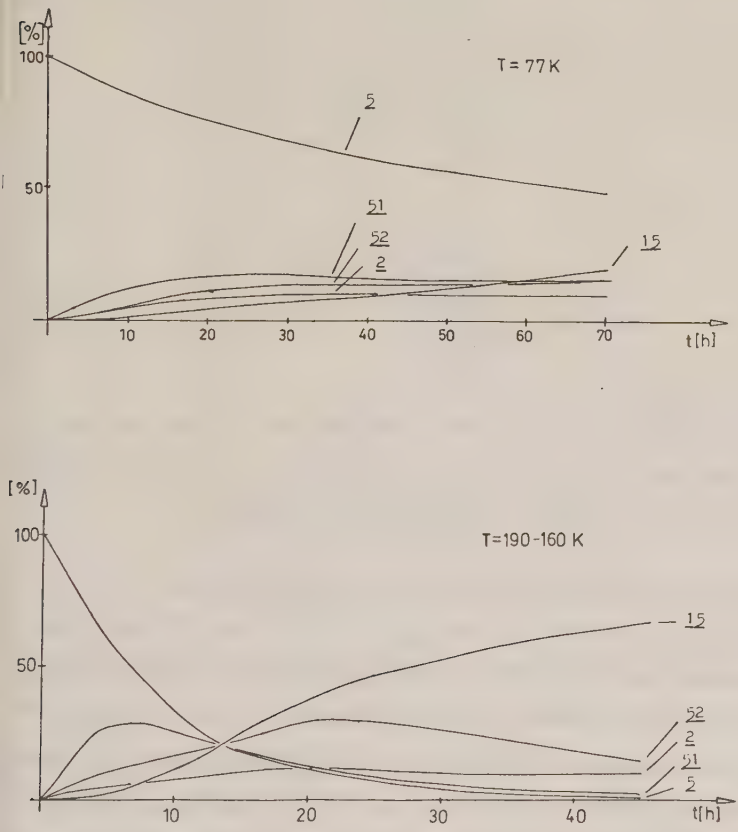
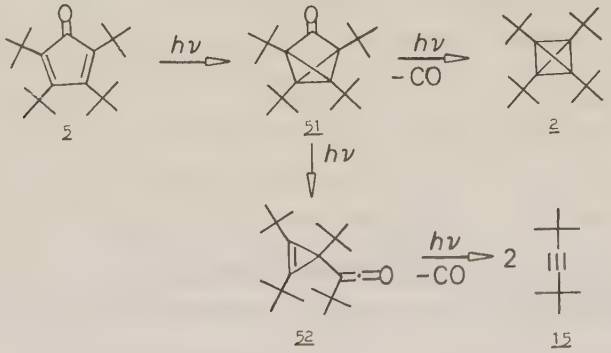


Abb. 13 Konzentrationsverlauf während der Photolyse

Der Konzentrationsverlauf der Produkte läßt sich recht gut mit der Annahme deuten, daß Tricyclopentanon 51 offenbar der Vor-

läufer sowohl für Tetrahedran 2 als auch für Cyclopropenylketen 52 ist, während aus letzterem Di-tert-butyl-acetylen (15) entsteht. Die Produktverteilung hängt von der Belichtungstemperatur ab.



5 51 2 52 15

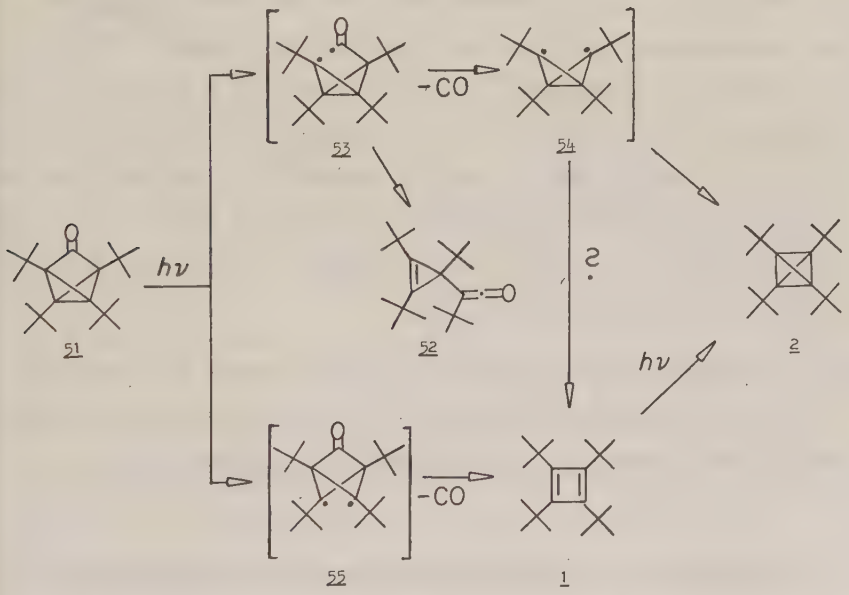
Um dieses Konzept zu verifizieren, wurden jeweils die isolierten Verbindungen, Tricyclopentanon 51 und Cyclopropenylketen 52, in Diethylether-D_{10} mit der Hg-Niederdrucklampe belichtet.

5.5.1 Photolyse von Tetra-tert-butyl-tricyclopentanon (51)

Sechzehnstündige Bestrahlung von 51 bei 200 K ergibt das erwartete Produktgemisch aus Cyclopropenylketen 52 und Tetrahedran 2. Der erste Schritt der Photoreaktion ist demnach der für Carbonylverbindungen typische homolytische Bruch der Bindung zwischen Carbonyl-C- und α-C-Atom (Norrish Typ I)[131]. Das Diradikal 53 zerfällt entweder unter CO-Abspaltung zu dem Diradikal 54 oder bildet unter Auflösung eines Cyclopropylringes das Cyclopropenylketen. Letzterer Reaktionsweg ist der wahrscheinlichere, da ein Cyclopropylring in α-Stellung mit der Carbonylgruppe in

Wechselwirkung steht und die Quantenausbeute für die Decarbonylierung zugunsten der Ringöffnung drastisch senkt[132].

Vermutlich verhindert eine Temperaturerniedrigung die Öffnung des Cyclopropanringes bis zu einem gewissen Grad und steuert die Reaktion in Richtung Decarbonylierung.



STOHRER und HOFFMANN haben für die Spaltung eines Tricyclopentanons den Bruch der Rückgratbindung und Bildung des Diradikals (z.B.: 55) vorausgesagt[133], das zu Cyclobutadien decarbonylieren sollte. Eine Stabilisierung des Diradikals durch Phenyl- oder Methylsubstituenten begünstigt diese Reaktionsmöglichkeit so sehr, daß bei Raumtemperaturbelichtungen entsprechend substituierter Tricyclopentanone nur die Folgeprodukte der zugehörigen instabilen Cyclobutadiene isoliert werden können[20, 134]. Auch

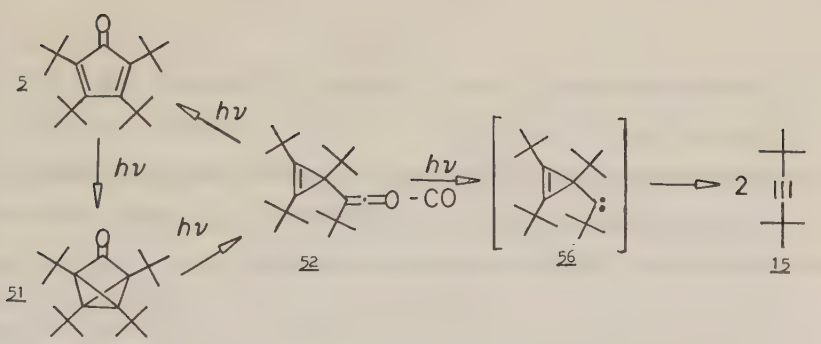
für den Fall des Tetra-tert-butyl-tricyclopentanons 51 kann als Belichtungsprodukt Tetra-tert-butyl-cyclobutadien (1) nachgewiesen werden (zu erkennen im ^{1}H-NMR-Spektrum anhand des kleinen, gegenüber Tetrahedran tieffeldverschobenen Signales bei δ = 1.21). Jedoch kann die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß zunächst CO eliminiert wird und das Diradikal 54 nach Konfigurationsinversion in das Cyclobutadien 1 übergeht (wie von KOLLMAR vorgeschlagen)[12]. Dasselbe gilt auch für den Belichtungsverlauf des "Doering"-[118] und "Masamune"-[134]Ketons. Allerdings deuten die Befunde von REISENAUER[20] darauf hin, daß die Spaltung der Rückgrat-Bindung gerade bei tiefen Temperaturen gegenüber der α-Spaltung an der Carbonylgruppe (Cyclopropenylketen-Bildung) stark benachteiligt ist.

Eine weitere Unsicherheit für den vorgeschlagenen Reaktionsweg der Tetrahedranbildung besteht in der sekundären photochemischen Valenzisomerisierung von primär gebildetem Cyclobutadien 1 zu Tetrahedran 2[113].

5.5.2 Photolyse von Tetra-tert-butyl-cyclopropenylketen (52)

Bestrahlt man das Cyclopropenylketen 52 bei 200 K 27 h lang, ist im Reaktionsgemisch kein Tetrahedran nachzuweisen; wie erwartet beobachtet man im ^{1}H-NMR-Spektrum ein starkes Signal für Di-tert-butyl-acetylen.

Rechnungen von KOLLMAR[12] haben für die unsubstituierten Verbindungen vorausgesagt, daß das entsprechende Cyclopropenylcarben in zwei Acetylenmoleküle zerfallen sollte. Gleichwohl wird von MASAMUNE et al. berichtet, daß ein solches Carben durch C-C-Ein-



Schiebung unter Ringerweiterung Cyclobutadien liefert[134].

Die Gegenwart von Tetra-tert-butyl-cyclobutadien im Reaktionsgemisch der oben beschriebenen Photolyse kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden; wegen der vermutlich sehr kleinen Menge ist es aber im Reaktionsschema unberücksichtigt geblieben. Signale geringer Intensität bei δ = 1.42, 1.31 und δ = 1.37, 1.27 weisen auf Cyclopentadienon 5 und Tricyclopentanon 51 hin; die Bildung dieser Ketospezies wird durch das IR-Spektrum bestätigt. Möglicherweise besteht zwischen Cyclopentadienon 5, Tricyclopentanon 51 und Cyclopropenylketen 52 ein Photogleichgewicht.

Das eingangs aufgestellte Bildungsschema für Tetrahedran erscheint aufgrund der geschilderten Belichtungsversuche plausibel.

C ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wird über den ersten Zugang zu einem durch sterisch anspruchsvolle Substituenten (tert-Butylgruppen) stabilisierten Tetrahedranderivat berichtet.

Bei der Synthese der tert-butylsubstituierten Vorstufen war das Problem der sterischen Hinderung in den erforderlichen chemischen Reaktionsschritten zu lösen. Die Einführung einer vierten tert-Butylgruppe an einem Fünfring-Keton gelingt durch Addition von tert-Butyl-lithium an die planaren Tri-tert-butyl-cyclopentadienone 12 und 14. Man erhält neben den Reduktionsprodukten 13, 24, 25 und 28 vor allem die Cyclopentadienole 23 und 27 und die vierfach tert-butylsubstituierten Cyclopentenone 21 und 22. Diese können nicht oxidativ funktionalisiert werden, da weder eine Bromaddition noch eine Wasserstoffsubstitution durch Halogenatome in Allylposition oder α-Stellung zur Carbonylgruppe erreicht werden kann. Eine Umwandlung der Dihydrovorstufen zu Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5) ist damit nicht möglich. Aluminiumhydride reduzieren 21 zu dem Cyclopentenol 29 und dem Cyclopenten 34.

Unerwartet leicht läßt sich durch Bromierung und anschließende Dehydrobromierung, ausgehend von Tri-tert-butyl-cyclopentadienon 12, ein bisher unbekanntes, bromsubstituiertes, stabiles Cyclopentadienon, 2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-cyclopentadienon (35) darstellen, das den Cyclopentadienonen 12 und 14 vergleichbare spektrale Eigenschaften besitzt.

Aufgrund der gleichfalls planaren Geometrie vermag es noch mit dem sterisch anspruchsvollen tert-Butylcarbanion zu reagieren. Die Substitution des Broms durch tert-Butyl-cuprate führt in nur geringer Ausbeute (1 %) zu dem gesuchten Cyclopentadienon 5, hauptsächlich jedoch zu dem Cyclopentenon 22 und weiteren Reduktionsprodukten. Bei der Addition von tert-Butyl-lithium in Dimethoxyethan bei 255 K entsteht das Lithiumsalz von 2-Brom-1,3,4,5-tetra-tert-butyl-cyclopenta-2,4-dien-1-ol (49), das bei Raumtemperatur in Lösung zu Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon(5) umlagert. Cyclopentadienon 5 ist der erste Vertreter einer Verbindung mit vier benachbarten, ekliptisch angeordneten tert-Butylgruppen.

Aufgrund seiner Schlüsselrolle als Ausgangsverbindung für das gesuchte Tetra-tert-butyl-tetrahedran (2) ist die bekannte Darstellung von 2,3,4-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (12) optimiert worden. Seine Photovorstufe, 1,3,4-Tri-tert-butyl-cyclobut-3-en-1,2-dicarbonsäureanhydrid (17), kann in einer modifizierten Photocycloaddition und einem verbesserten Reinigungsverfahren nun in fünffacher Ausbeute hergestellt werden.

Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5) isomerisiert bei der Tieftemperaturbelichtung mit 254 nm-Licht zu Tetra-tert-butyl-tricyclo[2.1.0.$0^{2,5}$]pentan-3-on (51), einer idealen Vorstufe für ein Tetrahedranderivat. Verbindung 51 spaltet unter denselben Photolysebedingungen zu dem lang gesuchten Tetra-tert-butyl-tetrahedran (2) und tert-Butyl-(1,2,3-tri-tert-butyl-cycloprop-2-enyl)-keten (52), das unter photochemischer CO-Eliminierung, vermutlich über das Carben (56) als Zwischenstufe, in Di-tert-butyl-

acetylen (15) zerfällt. Die Produktverteilung der Photolyse hängt stark von der Temperatur ab, die offenbar die Richtung der Spaltung des Tricyclopentanons 51 beeinflußt.

Tetra-tert-butyl-tetrahedran (2) ist ein bis 408 K stabiler, farbloser, kristalliner Feststoff, der durch Tieftemperatur-chromatographie von den übrigen Photolyseprodukten abgetrennt werden kann. Tetrahedran 2 ist in Methanol mäßig, in unpolaren und polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich. Die Struktur von 2 wird, außer aus den IR-, Raman- und massenspektrometrischen Befunden, vor allem aus dem charakteristischen Hochfeldsignal (δ = 10.20) der Gerüstatome im ^{13}C-NMR-Spektrum abgeleitet. Noch größere Beweiskraft besitzt das Ergebnis der Thermolyse, die zu Tetra-tert-butyl-cyclobutadien (1) führt. Sie ist photochemisch ($\lambda \geq 380$ nm) umkehrbar.

Nach den Berechnungen besteht für den Übergang des unsubstituierten Tetrahedran zum Bicyclo[1.1.0]butandiyl-Diradikal nur eine Energiebarriere von 71 bis 75 kJ/mol, was lediglich eine Isolierung in Matrix bei tiefen Temperaturen zuließe. Sterisch anspruchsvolle Substituenten bewirken wahrscheinlich deswegen eine so große Stabilisierung, weil sie die zum Bruch einer Bindung im Tetrahedrangerüst notwendige Verschiebung der sphärisch optimal angeordneten tert-Butylgruppen verhindern (Korsett-Prinzip).

E EXPERIMENTELLER TEIL

Die Angabe der Meßgrößen erfolgt in SI-Einheiten (Systême International d'Unités). Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die verwendeten Einheiten und ihre Symbole.

Tab. 7 Übersicht der verwendeten Meßgrößeneinheiten

Meßgröße (Symbol)	Einheit
Volumen (V)	l bzw. ml
Masse (m)	g bzw. mg
Stoffmenge (n)	mol bzw. mmol
Stoffkonzentration (c)	$mol \cdot l^{-1}$
Energie (W)	$kJ = 10^3\ N \cdot m = 4.186$ kcal
Zeit (t)	s bzw. min, h, d
Thermodynamische Temperatur (T)	K +)
Druck (p)	bar bzw. $mbar = 10^2\ N \cdot m^{-2}$ $= 0.75$ Torr

+) Die Angaben für Schmelzpunkte und Siedepunkte in °C

Spektrometer

^{1}H-NMR: Varian EM 360, Varian T 60, Varian A 60, Varian A 60 A, Varian HA 100, Varian XL 100
(Alle Angaben in δ-Werten bezogen auf TMS als inneren Standard).

^{13}C-NMR: Varian XL 100 mit Nicolet TT 100-Computer
Varian XL 100 mit Varian Computer
Varian CFT 20
(Alle Angaben in δ-Werten bezogen auf TMS als inneren Standard).
Substituenten der C-Atome wie H, Br und O werden in Klammer dem Wert für die chemische Verschiebung nachgestellt.

IR: Beckman IR 8, Perkin Elmer 521, Perkin Elmer 577

UV: Cary 14, Cary 15

MS: Varian MAT 711. Alle Angaben erfolgen in m/e-Werten; Molmasse-Peak und Base-Peak sind gekennzeichnet. Die hochauflösenden Massenspektren wurden durch Peakmatching vermessen.

Hochdruckflüssigkeitschromatographie

Dupont Liquid Chromatography 830, UV(254 nm)-Detektor, Säule Zorbax SiL Dupont.

Gaschromatographie Perkin Elmer F 21

Bestrahlungsapparaturen

Lampen: HBO 200 mit Gehäuse der Fa. Wild
Hanau TQ 150 und TQ 718, Hanovia-Tauchlampe 450 W
Spirallampen 254 nm (150 W) der Fa. Gräntzel, 7500 Karlsruhe
Photoreaktor 254 nm (400 W) der Fa. Gräntzel
(Alle Hg-Niederdrucklampen wurden mit Vycorglasfilter verwendet).

Sonstige Belichtungsapparaturen: Für präparative Belichtungen mit der Hg-Hochdrucklampe kamen die Photoreaktoren von Normag mit Flüssigkeitszwangsumwälzung (1000 ml und 500 ml) zum Einsatz.

Schutzgas

Als Schutzgas für die Reaktionen mit tert-Butyl-lithium wurde Stickstoff verwendet, der über eine Normag-Gastrocknungsanlage gereinigt (O_2- und H_2O-frei) wurde.

Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden wie folgt absolutiert:

Pentan/Hexan:	Filtration über Al_2O_3 (W 200 Woelm) und Stehen über Natriumdraht
Diethylether:	Destillation über $LiAlH_4$
Tetrahydrofuran:	Destillation über $LiAlH_4$
Pyridin:	Destillation über KOH
1,2-Dimethoxyethan:	Destillation über Kalium-ketyl (K/Benzophenon)

Für Belichtungen wurden Uvasol- bzw. p.a.-Lösungsmittel eingesetzt.

Chromatographiematerialien

Zur chromatographischen Trennung wurden meist kommerzielle Dünnschichtplatten [Kieselgel mit Fluoreszenzindikator von Woelm, 0.25 mm (Rapid) bzw. 0.5 mm] und selbst hergestellte Säulen (Kieselgel von Machery und Nagel) eingesetzt.

Die Elutionsmittel wurden vorgereinigt und getrocknet:

Petrolether: Destillation über KOH

Diethylether: Destillation über P_2O_5 (Sicapent)

Dichlormethan: Trocknung über $CaCl_2$ und Destillation

1.1 tert-Butylsubstituierte Fünfring-Vorstufen

Darstellung der Tri-tert-butyl-cyclopentenone 7 und 8

2 g (9.68 mmol) 3,5-Di-tert-butyl-cyclopent-3-en-1,2-dion (6) werden in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Man kühlt auf 200 K und setzt langsam 18.5 ml (24 mmol) tert-Butyl-lithium-Lösung (in Hexan) zu. Nach 30 min läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolysiert die Reaktionslösung mit gesättigter Ammonium-chlorid-Lösung. Man extrahiert mit Ether, wäscht die organische Phase mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4. Chromatographie des Rohproduktes an 220 g SiO_2, Laufmittel Petrolether/Ether (30:1)-Gemisch, liefert in der Reihenfolge der Elution 360 mg Hydroxycyclopentenon 8 (14 %) und 945 mg Hydroxycyclopentenon 7 (37 %). Durch Sublimation im Ölpumpenvakuum erhält man die analysenreinen Produkte.

3,4,5-Tri-tert-butyl-2-hydroxy-cyclopent-2-en-1-on (7)

Farblose Kristalle, Fp = 105° C

^{1}H-NMR (CCl_4): 6.33 (1,s), 2.55 (1,s), 2.15 (1,s), 1.32 (9,s), 0.92 (9,s), 0.90 (9,s)

IR (KBr): OH 3350 cm^{-1}, C=O 1676 cm^{-1}, C=C 1621 cm^{-1}

MS: M^+ fehlt, 210, 195, 154, 139, 57 (100 %)

$C_{17}H_{30}O_2$ (266.43): ber. C 76.68 H 11.30
gef. 76.75 11.33

2,3,5-Tri-tert-butyl-2-hydroxy-cyclopent-4-en-1-on (8)

Farblose Kristalle, Fp = 41-42° C

^{1}H-NMR (CCl_4): 7.14 (1,d; J = 3 Hz), 2.62 (1,s), 2.49 (1,d), 1.18 (9,s), 0.97 (9,s), 0.83 (9,s)

IR (KBr): OH 3520 cm^{-1}, C=O 1700 cm^{-1}, C=C 1620 cm^{-1}

MS: M^+ fehlt, 210, 195, 192, 154, 139, 57 (100 %)

$C_{17}H_{30}O_2$ (266.43): ber. C 76.68 H 11.30
gef. 76.68 11.46

Umsetzung von 7 mit tert-Butyl-lithium

Zu 50 mg (0.19 mmol) 7 in 2 ml Benzol (über Natrium getrocknet) werden 2 ml (0.2 mmol) einer mit Benzol verdünnten tert-Butyl-lithium-Lösung (in Hexan) gegeben. Man läßt 15 min bei Raumtemperatur reagieren und quencht die Lösung durch Zugabe einer gesättigten Ammoniumsulfat-Lösung. Die organische Phase wird abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Durch ^{1}H-NMR-Messung wird keine Veränderung des Ausgangsproduktes festgestellt.

Darstellung von 2,4-Di-tert-butyl-cyclopentadienon(10)

Die in der Literatur angegebene Vorschrift[36] wurde modifiziert. Dreißigminütige Belichtung einer Lösung von 2 g 3,5-Di-tert-butyl-benzochinon-(1,2) in 1000 ml trockenem Acetonitril im Normag-Photoreaktor (Hanau-Lampe TQ 718, Quarzglasfilter) ergibt eine gelbe Dienon-Lösung. Jedoch ist eine Isolierung der monomeren Substanz durch Abziehen des Lösungsmittels schwierig. Aus dem braunen Rohprodukt sublimiert im Ölpumpenvakuum in die ge-

kühlte Vorlage (77 K) nur ein Gemisch von Produkten, das auch das Dienon 10 enthält. Eine Dienon-Lösung in absolutem Tetrahydrofuran erhält man durch zweistündige Bestrahlung von 2.5 g 3,5-Di-tert-butyl-benzochinon-(1,2) in 275 ml bei 200 K (Kühlung durch Thermostatisierung mit Lauda-Kryomaten) mit einer Hanovia-Tauchlampe. Der durch ^{1}H-NMR-Untersuchung festgestellte Umsatz beträgt ca. 80 %.

Umsetzung von 10 mit Lithium-tert-butyl-thiophenol-cuprat-(I)

Eine Lösung von 26 mmol Cupratreagenz in 75 ml absolutem Tetrahydrofuran wird nach der angegebenen Vorschrift aus tert-Butyllithium-Lösung und Kupfer-thiophenolat[53] erhalten. Man tropft die nach oben beschriebenem Verfahren hergestellte Dienon-Lösung (ca. 1.7 g, 9 mmol) bei 200 K innerhalb von 15 min zu und läßt weitere 70 min bei dieser Temperatur reagieren. Quenchen mit 100 ml Methanol, Aufwärmen auf Raumtemperatur und Aufarbeiten mit $(NH_4)_2SO_4$-Lösung liefert ein braunes Produkt, das dünnschichtchromatographisch [SiO_2, 0.75 mm, Laufmittel: Petrolether/Ether (2:1)-Gemisch] getrennt wird. Man findet in der Fraktion mit dem R_f-Wert von ca. 0.9 das Hauptprodukt Cyclopentenon 13, das durch Sublimation im Ölpumpenvakuum analysenrein erhalten wird.

2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopent-4-en-1-on (13)

Farblose Kristalle, Fp = 57° C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 7.15 (1,d; J = 3 Hz), 2.32 (1,d), 1.91 (1,s), 1.18 (9,s), 0.91 (9,s), 0.88 (9,s)

IR ($CDCl_3$): C=O 1690 cm^{-1}, C=C 1620 cm^{-1}

MS: 250 (M^+), 194, 179, 138, 123, 57 (100 %)

$C_{17}H_{30}O$ (250.43): ber. C 81.54 H 12.07
gef. 81.61 12.08

1.2 1,3,4-Tri-tert-butyl-cyclobut-3-en-1,2-dicarbonsäure-anhydrid (17)

Reaktion von Aluminium-(tert-butyl-acetylid) mit tert-Butyl-chlorid

Die Reaktion wurde analog zur Vorschrift[45] ausgeführt. Zu 3.28 g (40 mmol) tert-Butyl-acetylen in Pentan werden 20 ml (40 mmol) n-Butyl-lithium-Lösung (in Hexan) langsam zugetropft. Nach dreißigminütigem Rühren bei 273 K werden 1.7 g (13.3 mmol) sublimiertes Aluminiumchlorid zugesetzt. Nach weiteren 30 min wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und durch trockenes 1,2-Dichlorethan (65 ml) ersetzt. Man gibt dann 1.23 g (13.3 mmol) frisch destilliertes tert-Butylchlorid zu und läßt 60 min bei 273 K reagieren. Man hydrolysiert mit 2 N HCl, trennt die organische Phase ab und trocknet über Na_2SO_4. Der Versuch, aus diesem Produktgemisch tert-Butyl-acetylen destillativ zurückzugewinnen, scheitert. Di-tert-butyl-acetylen (15) kann nicht nachgewiesen werden.

Kupplung von 2-Chlor-2,5,5-trimethyl-hex-3-in mit Methylmagnesium-bromid

Aus 75 g (3 mol) Magnesium in 700 ml absolutem Diethylether wird durch Einleiten (ca. 10 h) von Methylbromid eine 3.8 M Grignard-Lösung hergestellt (Gehalt titrimetrisch bestimmt).

In diese Lösung läßt man das mit 100 ml Diethylether verdünnte Hexin innerhalb von 4 h bei 300 K zutropfen. Nach Hydrolyse unter Eiskühlung mit 10 %-iger Salzsäure, Phasentrennung, Ausethern der wässrigen Phase und Neutralisieren mit Natriumcarbonat-Lösung wird die etherische Lösung über $MgSO_4$ getrocknet. Man destilliert das Lösungsmittel vorsichtig über eine innenverspiegelte Vigreux-Kolonne ab und fraktioniert den Rückstand an der Drehbandkolonne (4000 U/min) bei Normaldruck. Es werden 96.5 g (70 %) Di-tert-butyl-acetylen (15) mit Kp = 110° C (966 mbar) erhalten.

Darstellung von Tri-tert-butyl-cyclobuten-dicarbonsäureanhydrid 17

21 g (0.152 mol) Di-tert-butyl-acetylen (15) und 15.4 g (0.1 mol) tert-Butyl-maleinsäure-anhydrid (16) werden in 450 ml trockenem Aceton gelöst und in den Photoreaktor (Normag 9326, Hanau-Lampe, Duranglas-Filter) eingefüllt. Zur Vertreibung des Sauerstoffs rührt man 30 min unter einem leichten Stickstoffstrom. Nach 50 h Belichtung bei 283 K destilliert man vorsichtig über eine Vigreux-Kolonne (Ölbad 353 K) das Lösungsmittel ab, in dem sich nach ^{1}H-NMR-Integration ein Restgehalt von 7 g (0.051 mol) Di-tert-butyl-acetylen (15) befindet; es kann für weitere Belichtungen verwendet werden. Das Rohprodukt (27.5 g) wird über eine kurze Säule [110 g SiO_2, Laufmittel: Petrolether/CH_2Cl_2 (1:2)-Gemisch] filtriert und aus Ethanol/Wasser (6:1) umkristallisiert. Man erhält 16.3 g (55 %, bezogen auf 15) farbloses, kristallines Cyclobutenanhydrid 17, das die für die Photolyse notwendige Reinheit aufweist.

Photolyse von Tri-tert-butyl-cyclobutenanhydrid 17

Jeweils 300 mg Anhydrid 17 wurden in 100 ml Lösungsmittel gelöst und 2 h in einer Quarzlinse mit der Quecksilberniederdrucklampe (Spirallampe) bestrahlt. Als Lösungsmittel fanden

a) Pentan, b) Diethylether und c) Dichlormethan

Verwendung. Das Rohprodukt wurde anhand des ^{1}H-NMR-Spektrums durch Integration über die olefinischen H-Atome ausgewertet. Das Verhältnis von 2,3,4-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (12) zu 2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (14) betrug in

a) 1.5 : 1, b) 1 : 5, c) 2 : 1.

2.1 Darstellung von Tetra-tert-butyl-cyclopentenonen

Reaktion von 14 mit Lithium-tert-butyl-thiophenol-cuprat

Das Cupratreagenz wird nach Vorschrift[53] aus 4.13 g (24 mmol) Kupferthiophenolat mit 16.5 ml (24 mmol) tert-Butyl-lithium in 200 ml absolutem Tetrahydrofuran bei 253 K erzeugt. Dann gibt man 2 g (8 mmol) 2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (14) in 20 ml THF bei 200 K zu und läßt bei dieser Temperatur 1.5 h reagieren. Man quencht mit 20 ml absolutem Methanol und läßt auf Raumtemperatur kommen. Die Aufarbeitung des Ansatzes geschieht nach Vorschrift[53] durch Hydrolyse mit Ammoniumsulfat-Lösung, Abnutschen des abgeschiedenen Kupferthiophenolats und Ausethern des Filtrats. Nach Trocknung über $MgSO_4$ dampft man das Lösungsmittel im Vakuum ab und trennt die Produkte zunächst säulenchromatographisch [230 g SiO_2, Laufmittel: Petrolether/

Ether (10:1)-Gemisch]. Trennung mit dem gleichen Laufmittel an Dünnschichtplatten [1.5 mm, SiO_2] liefert schließlich 630 mg (32 %) Ausgangsprodukt 14 und 515 mg (21 %) Cyclopentenon 21. Durch Sublimation im Ölpumpenvakuum wird die analysenreine Substanz erhalten.

2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-cyclopent-2-en-1-on (21)

Farblose Kristalle, Fp = 60-62° C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	2.75 (1,s), 1.86 (1,s), 1.35 (9,s), 1.28 (9,s), 0.84 (9,s), 0.79 (9,s)
IR (KBr):	C=O 1680 cm^{-1}, C=C 1535 cm^{-1}
MS:	M^+ fehlt, 250,235,194,179,138,57 (100 %)
UV (EtOH):	257 (8050), 337 (80)
$C_{21}H_{38}O$ (306.54):	ber. C 82.28 H 12.48
	gef. 82.31 12.80

Umsetzung von 14 mit tert-Butyl-lithium in Pentan

Versetzt man 500 mg (2 mmol) 14 in 18 ml absolutem Pentan (über Natrium destilliert) bei 273 K mit 1.4 ml (2 mmol) tert-Butyl-lithium-Lösung (in Hexan), dann erhält man nach 100 min Reaktion bei derselben Temperatur, Hydrolyse des Reaktionsgemischs mit Ammoniumsulfat-Lösung und Isolierung über präparative Dünnschichtchromatographie [SiO_2 0.75 mm, Laufmittel: Petrolether/Ether (10:1)-Gemisch] 190 mg (31 %) Cyclopentenon 21.

Umsetzung von 14 mit tert-Butyl-lithium in Benzol

1.5 g (6 mmol) werden in 75 ml absolutem Benzol bei Raumtemperatur mit 9.3 ml (12 mmol) tert-Butyl-lithium-Lösung (in Hexan) innerhalb von 15 min versetzt. Man rührt 2 h und hydrolysiert

dann mit Ammoniumchlorid-Lösung. Die Benzolphase wird zweimal mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, und das so erhaltene Rohprodukt an 250 g SiO_2 säulenchromatographisch getrennt [Laufmittel: Petrolether/CH_2Cl_2 (2:1)-Gemisch]. Man eluiert nacheinander 196 mg (11 %) Cyclopentadienol 23, 224 mg (15 %) Ausgangsprodukt 14, 119 mg (8 %) Cyclopentenon 25, 15 mg (1 %) Cyclopentenon 13, 505 mg (28 %) Cyclopentenon 21 und 50 mg (3 %) Cyclopentenon 24.

1,2,3,5-Tetra-tert-butyl-cyclopenta-2,4-dien-1-ol (23)

Öl, das sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): 5.92 (1,s), 4.44 (1,s), 1.46 (9,s), 1.26 (9,s), 1.18 (18,s)

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2): 153.39, 144.51, 135.76 (1H), 128.72, 68.52 (0), 38.48, 33.35, 32.43 (3H), 32.11 (3H), 32.05, 29.51 (3H)

IR (KBr): OH 3630 cm^{-1}, C=C 1549 cm^{-1}

MS: 306 (M^+), 250,193,178,136,57 (100 %)

Hochauflösendes Massenspektrum

$C_{21}H_{38}O$ (306.54): ber. 306.2918 gef. 306.2914
ber. 307.2952 gef. 307.2948

2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopent-3-en-1-on (25)

Öl, das beim Stehen an der Luft oxidiert.

^{1}H-NMR (CCl_4): 6.02 (1,q), 2.63 (1,d; J_1 = 1.5 Hz), 2.45 (1,d; J_2 = 3 Hz), 1.23 (9,s), 1.12 (9,s), 0.97 (9,s)

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2): 220.23 (0), 153.06, 127.49 (1H), 63.36 (1H), 62.87 (1H), 34.78, 34.59, 31.12 (3H), 30.98 (3H), 28.99 (3H)

IR: C=O 1730 cm^{-1}, C=C 1605 cm^{-1}

MS: M^+ fehlt, 194, 179, 138, 123, 57 (100 %)

Kein hochauflösendes Massenspektrum möglich.

2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopent-2-en-1-on (24)

Farbloses Wachs

^1H-NMR (CCl_4): 2.43 (1,d; J_1 = 7 Hz), 2.29 (1,d; J_2 = 3 Hz), 1.75 (1,q), 1.32 (9,s), 1.31 (9,s), 0.89 (9,s)

IR ($CHCl_3$): C=O 1680 cm^{-1}, C=C 1550 cm^{-1}

Durch Einsatz eines Fraktionssammlers (LKB 7000) mit UV-Detektor (LKB Uvicord II 8300 mit Schreiber LKB 6520-4) konnten weitere Fraktionen isoliert werden, die wegen der geringen Menge nicht weiter identifiziert wurden.

Oxidation von 2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopent-3-en-1-on (25)

Beim Stehenlassen an der Luft erstarrt das ölige Cyclopentenon 25 zu einem festen, farblosen Wachs, das bei tiefer Temperatur aus Pentan umkristallisiert wird.

2,3,5-Tri-tert-butyl-3-perhydroxy-cyclopent-4-en-1-on (26)

Farblose Kristalle, Fp = 138° C

^1H-NMR ($CHCl_3$): 7.85 (1,s), 7.43 (1,s), 2.30 (1,s), 1.20 (9,s), 1.05 (9,s), 0.93 (9,s)

IR ($CHCl_3$): OH 3540 und 3320 cm^{-1}, C=O 1698 cm^{-1}

$C_{17}H_{30}O_3$ (282.43): ber. C 72.30 H 10.71
gef. 72.55 10.62

Umsetzung von 12 mit tert-Butyl-lithium

750 mg (3 mmol) 2,3,4-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (12) werden in 40 ml absolutem Benzol bei Raumtemperatur mit 4.5 ml (6 mmol) tert-Butyl-lithium-Lösung (in Hexan) tropfenweise versetzt. Nach einstündiger Reaktion wird mit NH_4Cl-Lösung hydrolysiert, die Benzolphase mehrmals mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Rohprodukt wird an 150 g SiO_2 [Laufmittel: Petrolether/CH_2Cl_2 (1:1)-Gemisch] säulenchromatographisch getrennt. Man eluiert nacheinander 170 mg (18.5 %) Cyclopentenon 22, 400 mg (43.5 %) Cyclopentadienol 27 und 165 mg (22 %) Cyclopentenon 28.

2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-cyclopent-3-en-1-on (22)

Farblose Kristalle, Fp = 123-124° C

^{1}H-NMR (CCl_4): 2.81 (2,s), 1.40 (18,s), 1.00 (18,s)

IR (KBr): C=O 1725 cm^{-1}

MS: M^+ fehlt, 250,235,194,179,138,122,57 (100 %)

$C_{21}H_{38}O$ (306.54): ber. C 82.28 H 12.48
gef. 82.47 12.49

1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-cyclopenta-2,4-dien-1-ol (27)

Bei Raumtemperatur wenig stabiles Öl.

^{1}H-NMR (CCl_4): 5.78 (1,s), 2.05 (1,s), 1.40 (18,s), 1.28 (9,s), 1.00 (9,s)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 157.76, 154.83, 150.72, 135.57 (1H), 93.00 (0), 38.88, 35.70, 35.50, 35.30, 34.62 (3H), 34.03 (3H), 33.68 (3H), 28.42 (3H)

IR ($CDCl_3$): OH 3600 cm^{-1}

Hochauflösendes Massenspektrum

$C_{21}H_{38}O$ (306.54): ber. 306.2925 gef. 306.2928
ber. 307.2964 gef. 307.2972

2,3,4-Tri-tert-butyl-cyclopent-3-en-1-on (28)

Farblose Kristalle, Fp = 53-55° C

^{1}H-NMR (CCl_4): 2.95 (1,d; J = 21 Hz), 2.78 (1,s), 2.65 (1,d), 1.28 (9,s), 1.25 (9,s), 1.00 (9,s)

IR (KBr): C=O 1749 cm^{-1}, C=C 1540 cm^{-1}

MS: M^+ fehlt, 194, 179 (100 %), 138, 123, 57

$C_{17}H_{30}O$ (250.43) ber. C 81.54 H 12.07
gef. 81.54 12.18

2.2 Funktionalisierung von Tetra-tert-butyl-cyclopentenon

Bromierung von 21 und 22

Jeweils 50 mg (0.16 mmol) von 21 bzw. 22 werden in 3 ml CCl_4 gelöst. Dazu tropft man 1 ml einer 1.55 M Lösung von Brom in CCl_4 und rührt 0.5 h. Nach Abzug des überschüssigen Broms und des Lösungsmittels werden die Cyclopentenone 21 und 22 unverändert zurückgewonnen.

Versuche zur Enolisierung von 21

Eine Probe von 21 wird in einem NMR-Rohr mit folgenden Reagentien behandelt und mit D_2O aufgearbeitet:

a) $NaOCD_3$ in CD_3OD b) CF_3-COOH/DCl

Es wird kein H/D-Austausch beobachtet.

Eine weitere Probe von 50 mg (0.16 mmol) wird in 10 ml absolutem THF 1 h mit 25 mg (1 mmol) NaH unter Rückfluß gekocht und mit 2 ml D_2O gequencht. Es wird kein H/D-Austausch beobachtet.

Versuche zur Bromierung von 21 in α-Stellung der C=O-Gruppe

a) Säurekatalysiert: In einem NMR-Rohr wird eine Probe von 21 in CF_3COOH mit einem Tropfen elementarem Brom versetzt. Es wird keine Bromierung beobachtet.

b) Basenkatalysiert: 156 mg (0.63 mmol) 21 werden in 20 ml Pentan bei 256 K 45 min mit 0.5 ml (0.7 mmol) tert-Butyl-lithium-Lösung (in Hexan) gerührt. Dann werden 0.11 ml (2.2 mmol) elementares Brom zugegeben. Nach Aufarbeitung mit Natriumsulfit-Lösung und Waschen der organischen Phase mit Wasser stellt man durch ^{1}H-NMR-Untersuchung keinen Umsatz fest.

Chlorierung von 21 mit $CuCl_2$/LiCl

20 mg (0.066 mmol) 21 werden mit 24 mg (0.177 mmol) entwässertem, braunem Kupferchlorid und 5 mg Lithiumchlorid in 0.5 ml getrocknetem DMF 75 min unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird dabei braun. Nach Ende der Reaktion wird mit 0.5 ml Eiswasser verdünnt und das Produkt mit Petrolether extrahiert. Anhand des ^{1}H-NMR-Spektrums wird kein Umsatz festgestellt.

Allylbromierung von 21

121 mg (0.4 mmol) 21 werden in 2 ml CCl_4 mit 71 mg (0.4 mmol) N-Brom-succinimid (Radikalstarter: Benzoylperoxid) 65 min unter Rückfluß gekocht. Man filtert von dem unlöslichen Succinimid ab und prüft die gelbe Lösung im ^{1}H-NMR-Spektrometer. Es wird kein

Umsatz festgestellt.

Ebenso führt die neunstündige Belichtung von 10 mg (0.033 mmol) 21 in 0.5 ml Brom-trichlormethan mit einer Quecksilberhochdrucklampe zu keinem Umsatz.

Allylchlorierung von 21

17 mg (0.058 mmol) 21 werden mit 8 mg N-Chlorsuccinimid in 0.5 ml CCl_4 (in Gegenwart von 0.7 mg Benzoylperoxid) 4 h 40 min unter Rückfluß gekocht. Die im ^{1}H-NMR-Spektrometer geprüfte Lösung weist keine Veränderung der Signale von 21 auf.

17 mg (0.058 mmol) 21 werden in 0.5 ml CCl_4 gelöst und in Gegenwart von 8 mg (0.058 mmol) N-Chlorsuccinimid 2 h mit der Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Obwohl NCS verbraucht wird, ist für 21 kein Umsatz feststellbar.

Reduktion von 21 mit Borhydriden

Für die Reduktion mit $NaBH_4$ werden kleine Mengen von 21 (50 - 130 mg) in Ethanol (Versuch a, b, c) bzw. Propanol-(2) (d) eingesetzt. Die Reaktionen finden bei Raumtemperatur statt. Reduktionsmittel sind:

a) $NaBH_4$ b) $NaBH_4 + ZnCl_2$

c) $NaBH_4 + CoCl_2$ d) $NaBH_4 + AlCl_3$

Die Reaktionszeiten betragen mindestens 5 h. In allen Fällen kann das Ausgangsprodukt unverändert zurückgewonnen werden, obwohl in allen Fällen beim Aufarbeiten mit verdünnter Salzsäure Wasserstoffentwicklung beobachtet wird.

Reduktion von 21 mit Diphenyl-stannan

Das Reduktionsmittel Diphenyl-stannan wird durch Reduktion von 1.72 g (5 mmol) in 10 ml absolutem Diethylether mit 0.19 g (5 mmol) $LiAlH_4$ bei 258 K nach Vorschrift[68] hergestellt, wodurch unter der Annahme eines quantitativen Umsatzes eine 0.5 M Lösung erhalten wird. 3 ml (1.5 mmol) davon werden mit 200 mg (0.8 mmol) 21 in 2 ml absolutem Diethylether versetzt. Man läßt über Nacht stehen, beendet die Reaktion durch Zugabe von Diethylamin und filtriert das abgeschiedene, polymere Diphenylzinn ab. Das Rohprodukt weist gegenüber dem Ausgangsprodukt 21 im ^{1}H-NMR-Spektrum keine Veränderung auf.

Reduktion von 21 mit Aluminiumhydrid

280 mg (0.9 mmol) 21 läßt man in 10 ml Diethylether mit einem großen Überschuß an Aluminiumhydrid (AlH_3) 2 h bei Raumtemperatur reagieren. Man hydrolysiert mit 25 Tropfen H_2O, 25 Tropfen 15 %-iger Natronlauge und weiteren 75 Tropfen H_2O, wodurch das Aluminiumoxid filtrierbar anfällt. Man extrahiert es mehrmals mit Ether, vereinigt mit der organischen Phase und trocknet über Na_2SO_4. Nach gaschromatographischer Trennung (5 % Apiezon M auf Kieselgur, 543 K) wird Cyclopenten 34 als farbloses Wachs erhalten.

1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-cyclopent-1-en (34)

Farblose Kristalle, Fp = 43-45° C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2.81-1.96 (m), 1.60 (m), 1.31 (9,s), 1.23 (9,s), 0.92 (9,s), 0.78 (9,s)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 144.88, 142.94, 60.34 (1H), 46.63 (1H), 39.92 (2H), 36.50, 35.22, 34.32 (3H), 33.58, 33.43, 31.86 (3H), 29.32 (3H), 27.93 (3H)

IR (KBr): 1389, 1361, 1220, 1210, 1197 cm^{-1}

MS: M^+ fehlt, 235,179,165,123,109,57 (100 %)

$C_{21}H_{40}O$ (292.56): ber. C 86.22 H 13.78
gef. 86.43 13.65

Reduktion von 21 mit $LiAlH_4$

170 mg (4.49 mmol) $LiAlH_4$ werden in 30 ml Diethylether vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 560 mg (1.83 mmol) 21 in 20 ml Diethylether zugetropft. Man rührt die Suspension 22 h und arbeitet den Ansatz wäßrig, analog zu der voranstehenden Vorschrift, auf (0.3 ml H_2O, 0.3 ml 15 %-ige NaOH, 1 ml H_2O). Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt an 70 g SiO_2 [Laufmittel: Petrolether/CH_2Cl_2 (1:1)-Gemisch] säulenchromatographisch getrennt. Man eluiert nacheinander 35 mg (6 %) Cyclopenten 34 und 290 mg (51 %) Cyclopentenol 29.

2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-cyclopent-2-en-1-ol (29)

Farblose Kristalle, Fp = 63-66° C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 5.23 (1,q), 2.78 (1,s), 1.95 (1,d; J_1 = 8 Hz), 1.37 (18,s), 1.32 (1,d; J_2 = 8 Hz), 1.05 (9,s), 0.89 (9,s)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 149.25, 146.50, 85.08 (1H,O), 59.17 (1H), 53.48 (1H), 36.44, 35.26, 34.21 (3H), 33.83, 32.81 (3H), 30.98 (3H), 29.78 (3H)

MS: M^+ fehlt, 250, 235, 195, 139, 57 (100 %)

$C_{21}H_{40}O$ (308.56): ber. C 81.75 H 13.07
gef. 81.96 13.05

Grignard-Reduktion von 21

100 mg (0.40 mmol) 21 werden in 4.5 ml absolutem Diethylether mit 10 ml (15 mmol) tert-Butyl-magnesium-chlorid-Lösung 65 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeiten mit 50 ml NH_4Cl-Lösung und Abziehen des Lösungsmittels wird das Ausgangsprodukt unverändert zurückgewonnen.

Reduktion von 21 mit Diisobutyl-aluminium-hydrid

306 mg (1mmol) 21 (in 40 ml absolutem Pentan)werden mit 2.5 ml (3 mmol) Diisobutyl-aluminium-hydrid-Lösung (in Toluol) bei 200 K 30 min und bei Raumtemperatur weitere 30 min zur Reaktion gebracht. Nach Hydrolyse mit 1 N HCl und Extraktion des Rohproduktes mit Diethylether wird nur eine geringe Menge von Cyclopentenol 29 im ^{1}H-NMR-Spektrum festgestellt.

3.1 Bromierung von Tri-tert-butyl-cyclopentadienonen

Bromierung von 2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (14)

557 mg (2.25 mmol) 14 in 6 ml CCl_4 werden tropfenweise mit 1.57 ml (2.43 mmol) einer Bromlösung in CCl_4 versetzt. Das überschüssige Brom wird mit einigen Tropfen Natriumsulfit-Lösung entfernt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Petrolether (250 K) werden 385 mg gelbliche Kristalle erhalten,

die nach mehrmaligem Umkristallisieren (Pentan, 250 K) analysenrein sind.

2,5-Dibrom-2,3,5-tri-tert-butyl-cyclopent-3-en-1-on (41)

Farblose Kristalle, Fp = 69-70° C

^{1}H-NMR (CH_2Cl_2): 6.55 (1,s), 1.44 (9,s), 1.36 (9,s), 1.23 (9,s)

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2): 204.62 (O), 156.19, 134.40 (1H), 79.01 (Br), 72.22 (Br), 39.24, 38.67, 36.49, 32.89 (3H), 28.84 (3H), 26.53 (3H)

IR: C=O 1753 cm^{-1}, C=C 1580 cm^{-1}

MS: M^+ fehlen, 354/352/350, 298/296/294, 273/271, 248, 192, 171, 57 (100 %)

$C_{17}H_{28}Br_2O$ (408.23): ber. C 50.04 H 6.86 Br 39.17
gef. 50.37 7.15 40.42

Bromierung von 2,3,4-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (12)

750 mg (3.02 mmol) Dienon 12 werden in 15 ml CCl_4 gelöst. Man tropft ein Moläquivalent Brom in CCl_4 (1.55 M) zu. Nach Abziehen des Lösungsmittels isoliert man 1.25 g öliges Produkt, das im Kühlschrank bei 250 K kristallisiert. Man wäscht zweimal durch Überschichten mit Pentan bei 250 K und kristallisiert anschließend aus Pentan bei tiefer Temperatur um. Letzte Spuren von Verunreinigungen des Dibromids 40 lassen sich auf diese Weise jedoch nicht entfernen.

2,5-Dibrom-2,3,4-tri-tert-butyl-cyclopent-3-en-1-on (40)

Farblose, bei Raumtemperatur wenig stabile Kristalle,

Fp = 93-96° C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 4.88 (1,s), 1.58 (9,s), 1.51 (9,s), 1.38 (9,s)

^{13}C-NMR (C_6D_6),

Ring-C-Atome: 200.40 (O), 159.22, 144.04, 84.34 (Br), 52.19 (1H,Br)

IR (KBr): C=O 1750 cm^{-1}

MS: M^+ fehlen, 329/327, 298/296/294, 248, 191, 57 (100 %)

Hochauflösendes Massenspektrum nicht möglich.

Felddesorption: 410/408/406

Umlagerung von Dibromid 40

Die Umlagerung von 40 zu 38 wurde zuerst während der ^{13}C-NMR-Messung in benzolischer Lösung (T = 315 K) beobachtet. Eine gezielte Umlagerung erhält man durch dreistündiges Erwärmen einer Lösung von 40 in Chloroform auf 315 K und anschließendem Belassen bei Raumtemperatur (15 h). Das nicht aufgetrennte Produktgemisch weist im ^{1}H-NMR-Spektrum das Dibromid 38 als Hauptprodukt auf.

4,5-Dibrom-2,3,4-tri-tert-butyl-cyclopent-2-en-1-on (38)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 4.68 (1,s), 1.60 (9,s), 1.47 (9,s), 1.18 (9,s)

IR ($CDCl_3$): C=O 1710 cm^{-1}

^{13}C-NMR (C_6D_6),

Ring-C-Atome: 197.80 (O), 171.21, 149.10, 82.70 (Br), 61.90 (1H,Br)

Umlagerung von Dibromid 41

Auch diese Umlagerung ist bei der Messung im ^{13}C-Spektrometer bei 315 K beobachtet worden. Die ^{1}H-NMR- und IR-Spektren zeigen kei-

ne Veränderung nach einer Meßzeit von 8 h. Die ^{13}C-NMR-Daten des umgelagerten Produktes 46 sind im allgemeinen Teil, Tab. 3, angegeben.

3.2 Dehydrobromierung

Darstellung von 2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-cyclopentadienon (35)

Bromdienon 35 wird, ausgehend von Dienon 12, in einem Eintopfverfahren ohne Isolierung des Dibromids hergestellt. 3.35 g (13.5 mmol) Dienon 12 in 125 ml CCl_4 werden bei Raumtemperatur tropfenweise mit 8.7 ml (13.5 mmol) einer 1.55 M Bromlösung in CCl_4 versetzt. Die vollständige Umsetzung wird an der Entfärbung der Lösung erkannt. Die Lösung des Dibromids 40 wird zur Dehydrobromierung mit 150 ml 6 N Kalilauge 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die rotgefärbte CCl_4-Phase wird abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Petrolether bei 240 K erhält man 3.55 g (80 %) Bromcyclopentadienon 35.

2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-cyclopentadienon (35)

Rotorange Kristalle, Fp = 108-109° C

^{1}H-NMR ($CHCl_3$): 1.41 (9,s), 1.37 (9,s), 1.27 (9,s)

^{13}C-NMR [$CDCl_3/CD_3OD$ (2:1)-Gemisch]: 191.01 (O), 178.26, 173.29, 147.71, 111.90 (Br), 36.50, 34.42, 31.92 (3H), 30.34 (3H), 29.55 (3H)

IR (KBr): C=O 1701 cm^{-1}, C=C 1561 cm^{-1}

UV (C_6H_{12}): 200 (19200) (Endabsorption), 434 (275)

MS: 328/326 (M^+), 271/269, 247, 219, 191, 57 (100 %)

$C_{17}H_{27}BrO$(327.31): ber. C 62.38 H 8.31 Br 24.41
gef. 62.29 8.29 24.41

Reaktion von 35 mit Methanolat

100 mg (0.3 mmol) Bromdienon 35 werden 45 min mit einer Lösung von 500 mg (22 mmol) Natrium in 10 ml Methanol behandelt. Nach Hydrolyse mit Wasser und Extraktion des Produktes mit Diethylether isoliert man ein farbloses Öl mit nachfolgend aufgeführten spektroskopischen Daten:

2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-2-methoxy-cyclopent-3-en-1-on (47)

^{1}H-NMR (CCl_4): 3.35 (3,s), 2.88 (1,s), 1.54 (9,s), 1.30 (9,s), 1.07 (9,s)

IR (CCl_4): C=O 1725 cm^{-1}

Ein identisches Produkt wird erhalten, wenn man die Dehydrobromierung des Dibromids 40 mit einer 4.8 M methanolischen KOH-Lösung durchführt. Es kann durch Säulenchromatographie [SiO_2, Laufmittel: Petrolether/CH_2Cl_2 (3:1)-Gemisch] vom Bromdienon 35 abgetrennt werden.

Dehydrobromierung von 41

200 mg (0.49 mmol) Dibromid 41 werden 1 h mit einer Lösung von 500 mg (22 mmol) Natrium in 10 ml Methanol bei 315 K behandelt. Anhand des ^{1}H-NMR-Spektrums finden sich keine Hinweise auf das Bromdienon 36.

Kocht man eine Dibromidlösung in CCl_4 mit einer Methanolatlösung 2 h unter Rückfluß, wird ein ähnliches Produktgemisch erhalten, das dünnschichtchromatographisch [SiO_2, 0.75 mm, Laufmittel: Petrolether/CH_2Cl_2 (1:2)-Gemisch] untersucht wird. Man stellt kein Bromdienon 36 fest.

4.1 Reaktion von 2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-cyclopentadienon (35) mit Alkylcupraten

Reaktion von 35 mit Lithium-di-tert-butyl-cuprat

Das Cuprat wird aus 280 mg (1.47 mmol) CuI in 7.5 ml absolutem, O_2-freiem THF durch zehnminütige Reaktion mit 1.80 ml (3 mmol) tert-Butyl-lithium-Lösung (in Hexan) bei 253 K erzeugt (dunkle Lösung). Bei 200 K werden 200 mg (0.61 mmol) Bromdienon 35 in THF innerhalb von 25 min zugesetzt. Man läßt 4 h reagieren, wobei die Temperatur langsam auf 240 K erhöht wird. Nach Quenchen mit absolutem Methanol wird auf eiskalte 0.5 N HCl geschüttet, vom CuI abfiltriert, ausgeethert und über Na_2SO_4 getrocknet. Die dünnschichtchromatographische Trennung [SiO_2, 0.75 mm, Laufmittel: Petrolether/CH_2Cl_2 (1:2)-Gemisch]liefert 5 mg (2.5 %) Dienon 5 und 60 mg (32 %) Cyclopentenon 22.

Reaktion von 35 mit Lithium-tert-butyl-thiophenol-cuprat in THF

Das Cupratreagenz wird aus 242 mg (1.40 mmol) Kupferthiophenolat und 1.25 ml (1.40 mmol) tert-Butyl-lithium-Lösung (in Hexan) in 10 ml absolutem und O_2-freiem THF bei 253 K erzeugt[53] (rasche Bildung). Man gibt dann 245 mg (0.75 mmol) Bromdienon 35

in 2 ml THF bei 200 K zu und läßt 2.5 h bei 213 K reagieren. Anschließend wird die Reaktion mit 2 ml Wasser gestoppt und nach Vorschrift[53] aufgearbeitet. Durch dünnschichtchromatographische Trennung [SiO_2, 0.25 mm, Laufmittel: Petrolether/CH_2Cl_2 (1:3)-Gemisch] erhält man 9 mg (4 %) Dienon 5, 100 mg (44 %) Cyclopentenon 22 und 30 mg einer Substanz, die vermutlich durch Zersetzung von Cyclopentadienol 27 entstanden ist.
Wird diese Reaktion nur 1 h unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, kann auch nicht umgesetztes Bromdienon 35 nachgewiesen werden.

Reaktion von 35 mit Lithium-tert-butyl-thiophenol-cuprat in Diethylether

Aus 86 mg (0.5 mmol) Kupferthiophenolat und 0.5 ml (0.56 mmol) tert-Butyl-lithium-Lösung (in Hexan) läßt sich in 5 ml Diethylether selbst nach 15 min bei 243 K keine vollständige Reagenzbildung (klare Lösung) erreichen. Zugabe von 125 mg (0.38 mmol) Bromdienon 35 in 1.5 ml Diethylether bei 200 K und 70 min Reaktionszeit mit anschließender Aufarbeitung, analog zu dem oben beschriebenen Verfahren, ergibt nach dünnschichtchromatographischer Trennung [SiO_2, 0.25 mm, Laufmittel: CH_2Cl_2] 20 mg (21 %) Cyclopentenon 11 und 20 mg eines Gemischs aus Cyclopentenon 28 und Bromcyclopentenon 48.

2,3,4-Tri-tert-butyl-cyclopent-4-en-1-on (11)

Farblose Kristalle, Fp = 55-57° C

^{1}H-NMR (CCl_4): 6.05 (1,s), 2.69 (1,s), 2.09 (1,s), 1.30 (9,s), 0.97 (9,s), 0.88 (9,s)

IR ($CHCl_3$): C=O 1680 cm^{-1}, C=C 1585 cm^{-1}

MS: 250 (M^+), 194, 179, 138, 123, 57 (100 %)

$C_{17}H_{30}O$ (250.43): ber. C 81.54 H 12.07
gef. 81.11 12.34

Reaktion von 35 mit Lithium-di-tert-butyl-cuprat in Pentan

93 mg (0.059 mmol) Tetrakis-[iodo-tributylphosphin-kupfer-(I)] werden in 4 ml absolutem Pentan bei 200 K mit 0.4 ml (0.52 mmol) tert-Butyl-lithium-Lösung (in Hexan) zur Cupratbildung versetzt. Dazu gibt man 125 mg (0.38 mmol) Bromdienon 35 in 4 ml Pentan und läßt bei dieser Temperatur 2 h reagieren. Die Reaktion wird durch 2 ml 6 N HCl gestoppt. Die abgetrennte organische Phase wäscht man mehrmals mit 6 N HCl und trocknet über Na_2SO_4. Die Auftrennung der Produkte durch Dünnschichtchromatographie SiO_2, 0.75 mm, Laufmittel: Petrolether/CH_2Cl_2 (1:2)-Gemisch ist wegen des Restgehaltes von Tri-butyl-phosphin ungenügend. Anhand des Rohproduktspektrums (^{1}H-NMR) ist der Gehalt von Bromcyclopentenon 48 auf ca. 80 % zu bestimmen.

4.2 Reaktion von 2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-cyclopentadienon(35) mit tert-Butyl-lithium - Einfluß des Lösungsmittels

Von den insgesamt 46 Versuchen werden einige typische Reaktionen wiedergegeben, die den Einfluß von Temperatur, Lösungsmittel und vom metallorganischen Reagenz deutlich machen. Die systematische Variation der Reaktionsbedingungen zur Syntheseoptimierung ist aus einer tabellarischen Zusammenfassung von 18 Versuchen ersichtlich.

Reaktion von 35 in THF bei 200 K

130 mg (0.4 mmol) Bromdienon 35 in 3 ml absolutem THF werden bei 200 K mit 0.45 ml (0.5 mmol) tert-Butyl-lithium-Lösung versetzt. Nach einstündiger Reaktion quencht man mit 2 ml absolutem Methanol, läßt auf Raumtemperatur kommen, schüttet die Reaktionsmischung auf Wasser und extrahiert mit Diethylether. Das Rohprodukt wird dünnschichtchromatographisch [SiO_2, 0.25 mm, Laufmittel: Petrolether/CH_2Cl_2 (1:1)-Gemisch] getrennt. Man erhält 5 mg (4 %) Dienon 5 und 10 mg einer Mischfraktion aus Cyclopentenon 28 und Bromcyclopentenon 48. Das Hauptprodukt (^{1}H-NMR-spektroskopisch im Rohprodukt identifiziert), Cyclopentadienol 27, wird nicht wiedergefunden. Statt dessen eluiert man 30 mg einer Substanz, die aufgrund der ^{1}H-NMR- und IR-Spektren ein Umlagerungsprodukt von 27 sein könnte:

^{1}H-NMR (CCl_4): 5.16 (1,s), 1.35 (9,s), 1.24 (9,s), 1.20 (9,s), 1.16 (9,s)

IR (CCl_4): C=O 1685 cm^{-1}, C=C 1580 cm^{-1}

Eine weitere Strukturaufklärung wurde nicht vorgenommen.

Reaktion von 35 mit tert-Butyl-lithium in Pentan bei 200 K

115 mg (0.35 mmol) Bromdienon 35 werden in 3 ml absolutem Pentan bei 200 K mit 0.3 ml (0.4 mmol) tert-Butyl-lithium-Lösung (in Hexan) versetzt. Nach 15 min quencht man mit 1 ml Methanol, läßt auf Raumtemperatur kommen und hydrolysiert mit Wasser. Das Produkt wird mit Diethylether extrahiert und dünnschichtchromatographisch [SiO_2, 0.25 mm, Laufmittel: Petrolether/CH_2Cl_2 (1:2)-Gemisch] getrennt. Man eluiert 1 mg (1 %) Dienon 5, 60 mg (52 %) Bromcyclopentenon 48 und 5 mg (6 %) Cyclopentenon 11.

2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-cyclopent-2-en-1-on (48)

Farblose Kristalle, Fp = 105-107° C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2.78 (1,s), 2.40 (1,s), 1.33 (9,s), 0.83 (9,s), 0.80 (9,s)

IR ($CDCl_3$): C=O 1696 cm^{-1}, C=C 1555 cm^{-1}

MS: M^+ fehlt, 274/272, 259/257, 218/216, 203/201, 137, 57 (100 %)

$C_{17}H_{29}BrO$ (329.33): ber. C 62.00 H 8.88
gef. 62.27 8.76

Reaktion von 35 mit tert-Butyl-lithium in Pyridin bei 223 K

163 mg (0.5 mmol) Bromdienon 35 werden in absolutem Pyridin bei 223 K mit 0.57 ml (0.74 mmol) tert-Butyl-lithium-Lösung (in Hexan) versetzt. Die Lösung färbt sich nahezu schwarz. Nach 1 h quencht man mit 1 ml Wasser, läßt auf Raumtemperatur kommen und wäscht die abgetrennte organische Phase mehrmals mit Wasser. Die dünnschichtchromatographische Auftrennung [SiO_2, 0.25 mm, Laufmittel: Petrolether/Benzol (1:1)-Gemisch] ergibt 45 mg (28 %) Ausgangsprodukt 35, 14 mg (11 %) Dienon 12 und 5 mg (3 %) Bromcyclopentenon 48.

Reaktion von 35 mit tert-Butyl-lithium in DME bei 213 K

163 mg (0.5 mmol) Bromdienon 35 werden bei 213 K in 6 ml absolutem 1,2-Dimethoxyethan mit 0.62 ml (0.8 mmol) tert-Butyl-lithium-Lösung innerhalb von 10 min versetzt. Man rührt 20 min und stoppt dann die Reaktion mit absolutem Methanol. Nachdem Raumtemperatur erreicht ist, hydrolysiert man mit Wasser, extrahiert mit Petrolether und trocknet über Na_2SO_4. Dünnschichtchromatographie an

Al_2O_3 [basisch, 0.5 mm, Laufmittel: Benzol/Petrolether (1:1)-Gemisch] ergibt 70 mg einer Mischfraktion des umgelagerten Cyclopentadienols 27 und Dienon 5, 6 mg (4 %) Cyclopentenon 21, 5 mg (3 %) Bromcyclopentenon 48 und 5 mg (4 %) Cyclopentenon 11. Das ^{1}H-NMR-Rohproduktspektrum weist Cyclopentadienol 27 als Hauptprodukt auf.

Reaktion von 35 mit tert-Butyl-lithium in DME/Hexan (1:2)-Gemisch bei 170 K

In 3 ml absolutem DME und 3 ml absolutem Hexan werden 1.1 ml (1.43 mmol) tert-Butyl-lithium-Lösung (in Hexan) bei 173 K vorgelegt (intensiv gelbe Lösung). Innerhalb von 3 min setzt man 194 mg (0.59 mmol) Bromdienon 35 in 3 ml Hexan zu und läßt 80 min reagieren, während die Temperatur auf 193 K gesteigert wird. Man beendet die Reaktion durch Zugabe von 0.7 ml Methanol, wärmt innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur auf und beläßt bei dieser Temperatur eine Stunde. Nach Hydrolyse mit Wasser und Extrahieren mit Petrolether trennt man das Rohprodukt an SiO_2 dünnschichtchromatographisch [0.5 mm, Laufmittel: Petrolether/CH_2Cl_2 (1:1)-Gemisch] auf. Man erhält 8 mg (4 %) Dienon 5, 5 mg (3 %) Cyclopentenon 22, 40 mg (21 %) Bromcyclopentenon 48 und 40 mg (27 %) Cyclopentenon 11.

Reaktion von 35 mit tert-Butyl-lithium in DME bei 213 K mit anschließender Raumtemperaturreaktion

Zu 1 ml (1.3 mmol) tert-Butyl-lithium-Lösung (in Hexan) in 8 ml absolutem Dimethoxyethan werden bei 213 K innerhalb von 15 min 166 mg (0.51 mmol) Bromdienon 35 in 2 ml DME getropft. Man läßt

1 h bei dieser Temperatur reagieren und wärmt dann, ohne zu quenchen, langsam (25 min) auf Raumtemperatur auf. Nach weiteren 35 min werden 10 Tropfen Methanol zugegeben; die rehbraune Lösung hellt sich nach orange auf. Man hydrolysiert mit Wasser, extrahiert mit Petrolether und wäscht die organische Phase mehrmals mit Wasser aus. Dünnschichtchromatographische Trennung des rotorangenen, öligen Produktes [SiO_2, 0.5 mm, Laufmittel: Benzol/Petrolether (1:1)-Gemisch] ergibt 25 mg (16 %) Dienon 5, 5 mg (3 %) Cyclopentenon 22, 5 mg (4 %) Dienon 12, 5 mg (3 %) Bromcyclopentenon 48 und 35 mg Folgeprodukte von Cyclopentadienol 27.

Grignard-Reduktion von 35 durch tert-Butyl-magnesium-chlorid

196 mg (0.6 mmol) Bromdienon 35 werden bei 273 K tropfenweise mit einer 1.12 M Lösung von tert-Butyl-magnesium-chlorid in Diethylether (insgesamt 0.8 ml ≙ 0.9 mmol) versetzt und anschließend zur Vervollständigung der Reaktion 30 min bei 273 K und 1.5 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Auswertung des Reaktionsergebnisses geschieht anhand des ^{1}H-NMR-Spektrums des Rohproduktes. Demnach ist mit mehr als 60 % Anteil Bromcyclopentenon 48 Hauptprodukt der Reaktion, Dienon 5 mit ca. 5 % nur Nebenprodukt. Diese Reaktionsführung ist zur gezielten Darstellung von 48 gut geeignet.

4.3 Mechanismus der Bildung von Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5)

Derivatisierung von 49

Versuche, das Lithiumsalz von Bromcyclopentadienol 49 mit Dimethylsulfat oder Methyliodid zu methylieren, scheitern an der Aufarbeitung der Reaktionsansätze. Dagegen kann ein Acetylester nach folgender Vorschrift erhalten werden:

Zu 327 mg (1 mmol) Bromdienon 35 werden in 40 ml absolutem Dimethoxyethan bei 235 K 1.4 ml (2.0 mmol) tert-Butyl-lithium-Lösung (in Hexan) rasch zugetropft. Zur Acetylierung werden unmittelbar danach (2 min) 306 mg (3 mmol) Acetanhydrid in 3 ml Dimethoxyethan zugesetzt. Man rührt zunächst 15 min bei 235 K und dann weitere 10 min bei Raumtemperatur. Hydrolyse, Entsäuern mit $NaHCO_3$ und Extrahieren mit Petrolether liefert 396 mg orangefarbenes Rohprodukt. Der Acetylester 50 wird säulenchromatographisch [80 g SiO_2, Laufmittel: Petrolether/Diethylether (60:1)-Gemisch] von Dienon 5 und Bromdienon 35 abgetrennt.

(2-Brom-1,3,4,5-tetra-tert-butyl-cyclopenta-2,4-dienyl)-acetat (50)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	2.03 (3,s), 1.52 (9,s), 1.48 (9,s), 1.38 (9,s), 1.15 (9,s)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	169.00 (0), 157.18, 156.44, 153.62, 125.67 (Br), 97.01 (0), 40.05, 36.96, 36.43, 35.96 (3H), 34.99, 34.66 (3H), 32.04 (3H), 29.28 (3H), 22.51 (3H)
IR (CCl_4):	C=O 1742 cm^{-1}

MS: M^+ fehlt, 330/328, 274/272, 247, 191, 57 (100 %), 43, 41

Kein hochauflösendes Massenspektrum möglich.

4.4 Syntheseoptimierung

Optimierung der Synthese von 5

Die folgende Tabelle 8 gibt die Bedingungen der durchgeführten Versuche wieder. Die Aufarbeitung der Ansätze geschieht durch Zugabe von Wasser, Extraktion des Produktes mit Petrolether und Säulenchromatographie an SiO_2 (Laufmittel: Petrolether). Es wurde jeweils nur die Ausbeute von Dienon 5 ermittelt (ausgenommen Versuch 3). Bei den Versuchen 1 bis 5 wurde tert-Butyllithium vorgelegt und Bromdienon 35 als DME-Lösung zugetropft. Bei den Versuchen 1 und 3 wurde die Reaktion bei tiefer Temperatur mit tert-Butylbromid gestoppt.

Tab. 8 Optimierung der Synthese von Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5)

Versuch	35	t-BuLi	DME	Reaktion		Umlagerung		Ausbeute 5	Bemerkung
				Dauer	T	Dauer	T		
	[mg/mmol]	[mmol]	[ml]	[min]	[K]	[h]	[K]	[mg/%]	
1	163/0.5	1.63	10	80	200	18	RT	22/14.5	
2	196/0.6	2.08	10	160	200-263	12/1.5	RT/333	24/13	
3	490/1.5	6.5	20	50	200	21.5	RT	65/14	22 180 mg/ 38.5%
4	194/0.6	1.5	7	30	200	2	RT	21/12	
5	490/1.5	3.9	13	30	200	67	RT	78/17	
6	196/0.6	1.5	7	30	255	48	RT	29/16	
7	196/0.6	1.5	7	30	200	48	RT	20/11	
8	196/0.6	1.5	25	30	255	60	RT	40/22	
9	196/0.6	1.5	50	30	255	48	RT	43/23.5	
10	196/0.6	1.5	50	3	RT	72	RT	18/10	
11	196/0.6	1.5	50	25	273	84	RT	35/19	
12	196/0.6	1.5	50	30	243	60	RT	43/23.5	
13	196/0.6	1.0	50	30	273	84	RT	36/20	
14	196/0.6	3.25	50	30	273	2	RT	31/17	
15	196/0.6	1.5	50	15	273	72	273	36/20	
16	196/0.6	1.5	50	15	273	1/1	RT/313	28/15	
17	392/1.2	3.1	75	30	255	45	RT	86/23.5	
18	392/1.2	3.1	75	30	255	22	RT	83/23	

Synthese von Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5)

Zu 392 mg (1.2 mmol) Bromdienon 35 in 75 ml absolutem 1,2-Dimethoxyethan gibt man bei 255 K 2.4 ml (3.12 mmol) tert-Butyllithium-Lösung (in Hexan) innerhalb von 5 min und rührt weitere 25 min bei dieser Temperatur. Dann nimmt man das Kältebad weg und läßt 2 Tage bei Raumtemperatur stehen. Man hydrolysiert mit Wasser, extrahiert das Produkt mit Petrolether, wäscht die organische Phase mehrmals mit Wasser nach und trocknet über Na_2SO_4. Säulenchromatographie [9 g SiO_2, Laufmittel: Petrolether] des braunen, öligen Rohproduktes ergibt in der ersten Fraktion 86 mg (23.5 %) Dienon 5. Nach Sublimation (313 K, 0.2 mbar) ist 5 analysenrein.

2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5)

Orange Nadeln, Fp = 112-115° C

^{1}H-NMR (CCl_4):	1.38 (18,s), 1.28 (18,s)
^{13}C-NMR (C_6D_{12}):	197.17 (0), 175.76, 143.10, 36.81, 34.71, 33.80 (3H), 31.50 (3H)
IR (KBr):	C=O 1679 cm^{-1}
UV (C_6H_{12}):	219 (20800), 420 (186)
MS:	304 (M^+), 247, 184 (100 %), 165, 106, 57
$C_{21}H_{36}O$ (304.52):	ber. C 82.83 H 11.92
	gef. 83.00 12.02

5.1 IR-spektroskopische Untersuchung der Photolyse von Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon (5)

Raumtemperaturbelichtung von Dienon 5 in Nujol (IR-Versuch)

Eine kleine Menge Dienon 5 wird in Nujol unter leichtem Erwärmen gelöst und möglichst blasenfrei in eine Flüssigkeits-IR-Zelle (0.2 mm, KBr-Fenster) gefüllt. Zur Kompensation der Nujolbanden wird eine zweite Zelle mit dem reinen Lösungsmittel eingesetzt. Beide Zellen werden mit 2 Spirallampen bei Raumtemperatur bestrahlt. Die IR-Messung erfolgt zu Beginn in kürzeren Abständen (5 h), danach alle 18 h. Nach 112 h ist die Belichtung beendet. Di-tert-butyl-acetylen (15) als Endprodukt wird durch ein Vergleichsspektrum in Nujol identifiziert. Ein Ausschnitt der Spektrenfolge ist in Abbildung 3 wiedergegeben.

Raumtemperaturbelichtung in Polyethylen (IR-Versuch)

Eine kleine Menge (5 mg) Dienon 5 wird mit Polyethylenpulver (Merck) zunächst zu einer Tablette gepreßt und dann bei 393 K und 2.8 kbar zu einer durchsichtigen Folie gesintert. Diese hat eine gute optische Transparenz. Der Photolyseverlauf ist dem in Nujol analog, jedoch kann Di-tert-butyl-acetylen (15) als Endprodukt nicht eindeutig identifiziert werden.

Raumtemperaturbelichtung in Cyclohexan (UV-Versuch)

In Quarzküvetten (d = 0.1 cm) werden Lösungen von Dienon 5 in Cyclohexan bei Raumtemperatur mit zwei Spirallampen belichtet. Folgende Konzentrationen wurden eingestellt:

a) 0.03 $mol \cdot l^{-1}$ b) 0.66 $mmol \cdot l^{-1}$ c) 1.97 $mmol \cdot l^{-1}$

Der Umsatz war nahezu vollständig im Fall

a) nach 196 h (vgl. Abb. 4) b) nach 17 h.

Belichtungen in Dichlormethan (c = 1.97 $mmol \cdot l^{-1}$) ergaben unter den gleichen Photolysebedingungen bereits nach 7 h braune Lösungen als Folge der Zersetzung des Lösungsmittels.

5.2 NMR-spektroskopische Untersuchung der Photolyse von 5

Raumtemperaturbelichtung

Eine Lösung von 50 mg (0.16 mmol) Dienon 5 in 0.4 ml Cyclohexan-D_{12} wird bei 283 K in einer Spezialapparatur (Abb. 14) mit dem Photoreaktor 92 h bestrahlt. Nach Überführung und Abschmelzen der Lösung im 5 mm NMR-Rohr werden die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren bei 298 K aufgenommen. Hauptprodukt ist Di-tert-butyl-acetylen.

^{1}H-NMR: 1.12 ^{13}C-NMR: 86.78, 31.66, 27.5

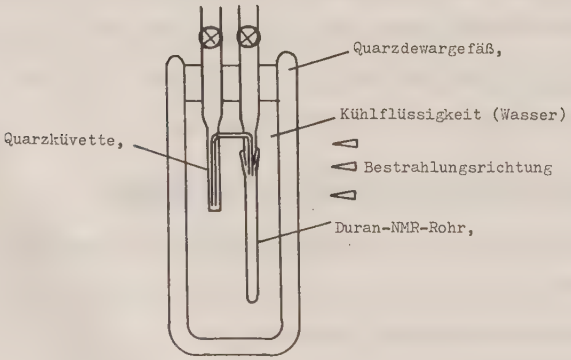


Abb. 14 Apparatur zur thermostatisierten Belichtung in einer Quarzküvette

Zur kombinierten ^{1}H-^{13}C-NMR-spektroskopischen Untersuchung der Photolyse einer größeren Menge wird eine Lösung von 110 mg (0.36 mmol) Dienon 5 in 2 ml Cyclohexan-D_{12} hergestellt und in einem 5 mm Quarz-NMR-Rohr mit angeschmolzenem 12 mm-Duranglasrohr (flacher Boden)[+] unter Wasserkühlung (283 K) mit dem Photoreaktor 118 h belichtet. Die Messungen erfolgen nach 2.5 h, 18 h und 118 h Belichtungszeit mit einem Varian A 60 A- und Varian XL 100-Spektrometer bei Raumtemperatur.

Nach 18 h werden folgende Verbindungen gefunden (^{1}H-Signale/^{13}C-Ringgerüstsignale) [vgl. Abb. 5]:

Dienon 5	(1.40, 1.31/197.19, 175.77, 143.12)
Tricyclopentanon 51	(1.36, 1.26/187.76, 60.50, 33.13)
Keten 52	(1.31, 1.15, 0.94/205.22, 128.96, 44.54, 39.18)
Tetrahedran 2	(1.20/9.46)
Acetylen 15	(1.14/86.48)
Cyclobutadien 1	(1.21/155.71)

Endprodukt der Belichtung ist 15

[+]) Herrn Glasbläsermeister Bösherz danken wir für die Anfertigung dieser und anderer Spezialapparaturen.

Tieftemperaturbelichtungen (^{13}C-NMR-Untersuchung)

Die Belichtungen bei tiefer Temperatur (153 K - 223 K) erfolgten mit verdampftem Stickstoff als Kühlmittel (vgl. Abb. 15).

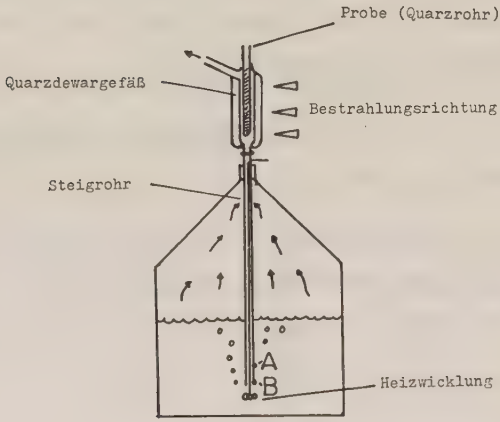


Abb. 15 Aufbau zur Belichtung unter Kühlung mit verdampftem Stickstoff

Die ^{13}C-NMR-Spektren wurden ebenfalls bei tiefer Temperatur bzw. zur Untersuchung der Thermostabilität der einzelnen Verbindungen bei höheren Temperaturen aufgenommen. Als Reaktionsgefäß diente wiederum ein Quarz-Rohr (5 mm-Rohr), an das ein Meßrohr (12 mm Duran) angeschmolzen war. Einen Überblick gibt Tab. 9; die Aufzählung der ^{13}C-Signale ist auf diejenigen Signale beschränkt, die nicht durch nachträgliche Vermessung der isolierten Verbindungen zugeordnet werden können.

Tieftemperaturbelichtung (^{1}H-NMR)

11 mg (0.036 mmol) Dienon 5 in 1.2 ml Lösungsmittelgemisch [C_7D_{14}/THF-D_8 (2:3)-Gemisch] wurden in einem Quarz-NMR-Rohr unter Kühlung mit verdampftem Stickstoff bei 165 bis 195 K insgesamt 55 h belichtet. Die Messung geschah bei Raumtemperatur. Der Konzentrationsverlauf während der Photolyse ist in Abb. 13 wiedergegeben.

Matrixbelichtung

Als Reaktionsgefäß diente ein 10 mm Quarzrohr, dessen Innendurchmesser durch ein Massivquarzrohr (6 mm) verengt war, um eine für die Belichtung günstige Schichtdicke zu erreichen. Die Meßzelle bestand aus einem angeschmolzenen 12 mm-Duran-NMR-Rohr. Für die ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchung [25 mg (0.082 mmol) Dienon 5 in 1 ml $(C_2D_5)_2O/C_7D_{14}$ (1:2)-Gemisch] wurde ein 5 mm Quarzrohr eingesetzt. Die Thermostatisierung der Proben geschah durch flüssigen Stickstoff, der über eine Nachfülleinrichtung in der Bestrahlungsapparatur (vgl. Abb. 16) auf konstantem Niveau gehalten wurde. Die NMR-Messung erfolgte bei 183 K bzw. bei Raumtemperatur (für die ^{1}H-NMR-Messung). Die Ergebnisse der ^{13}C-NMR-Messungen sind in Tab. 9 wiedergegeben, die der ^{1}H-NMR-Meßserie in Abb. 13.

Tab. 9 ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchung der Photolyse von Tetra-tert-butyl-cyclopentadienon 5

Versuch	5 [mg/mmol]	Lösungsmittel [ml]	Reaktionstemperatur [K]	Dauer [h]	Erzeugte Verbindungen	Unbekannte Signale (δ-Werte)
1	120/0.39	$(C_2D_5)_2O$ 1.6 + C_7D_{14} 0.55	153	8	51, 52, 2	
				38	51, 52, 2, 1, 15	
2	130/0.43	$(C_2D_5)_2O$ 2.0	183	62.5	51, 52, 1, 2, 15	24.21, 22.88
3	130/0.43	$(C_2D_5)_2O$ 1.8 + C_7D_{14} 0.4	77	67	51, 52, 1, 2, 15	149.2, 146.0 111.0, 107.3

5.3 Präparative Photolyse von (5)

Matrixbelichtung

313 mg (1.03 mmol) Dienon 5 werden in 35 ml Rigisolve (Merck) gelöst und in Quarzrohren bei 77 K mit dem Photoreaktor 77 h belichtet (Apparatur vgl. Abb. 16). Nach Abziehen der leichtflüchtigen Bestandteile bleiben 255 mg öliges Produkt, das an 60 g SiO_2 säulenchromatographisch [85 x 1 cm, Laufmittel: Pentan/Diethylether (50:1)-Gemisch] bei 265 K getrennt wird. Man eluiert nacheinander 100 mg (35 %) Tetrahedran 2, 37 mg (12 %) Keten 52 und 65 mg eines Gemischs aus Dienon 5 und Tricyclopentanon 51. Reines, kristallines Tetrahedran 2 (80 mg) wird durch Sublimation (310 K, 20 mbar) erhalten.

1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-tricyclo[1.1.0.$0^{2,4}$]butan (2)

Farblose Kristalle, Fp = 135° C (Umwandlung in 1)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1.18 (36,s)

^{13}C-NMR [$(C_2D_5)_2O$]: 32.26 (3H), 28.33, 10.20

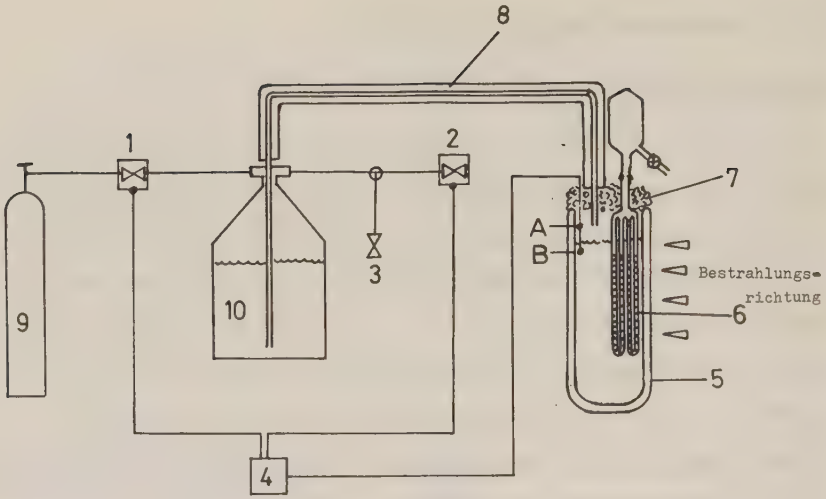
IR (Nujol): 425, 465, 659, 838, 923, 1027, 1170, 1213, 1312, 1348, 1360, 1415 cm^{-1}

Raman (CH_2Cl_2): 368, 460, 575 (p), 655, 828 (p), 920, 1025, 1209, 1348, 1441, 1459, 1683 (p), 2708 (p), 2774 (p), 2875 (p), 2918 (p), 2936 (p), 2974 cm^{-1}

MS: 276 (M^+), 123, 81, 57 (100 %)

Hochauflösendes Massenspektrum:

$C_{20}H_{36}$ (276.51)	ber.	276.2815	gef. 276.2814
	ber.	277.2851	gef. 277.2852



1, 2	Gasventile	7	Baumwolle
3	Nadelventil	8	thermoisolierte Steigleitung
4	Regler	9	Stickstoffbombe
5	Quarzdewargefäß	10	Stickstoffvorratsgefäß
6	Probe (Quarzrohre)	A, B	Stickstoffühler

Abb. 16 Aufbau zur Belichtung unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff

Funktionsbeschreibung:

Sobald das Niveau des flüssigen Stickstoffs im Belichtungsraum unter das Niveau des Stickstoffühlers B absinkt, öffnet sich Ventil 1, so daß aus dem N_2-Vorratsgefäß (10) durch Überdruck (p = 1 bar) flüssiger Stickstoff über die Steigleitung (8) in den Belichtungsraum fließt. Ist das Niveau des Stickstoffühlers A erreicht, schließt sich Ventil 1, während sich gleichzeitig Ventil 2 für eine einregulierbare Zeit (ca. 10 s) zum Druckablaß öffnet. Nadelventil 3 ist so eingestellt, daß durch die N_2-Verdampfung im Vorratsgefäß kein zu großer Vordruck entsteht.

Tieftemperaturbelichtung (200 K)

3 Ansätze (132 mg, 140 mg und 130 mg) Dienon 5 werden in jeweils 2.5 ml Pentan/Diethylether (1:1)-Gemisch 30 h bei 200 K mit dem Photoreaktor belichtet (Quarzrohr als Reaktionsgefäß). Thermostatisierung erfolgt durch verdampften Stickstoff (vgl. Abb. 15). Man vereinigt die belichteten Lösungen, zieht die leichtflüchtigen Bestandteile ab und chromatographiert das verbleibende Rohprodukt (400 mg) bei 260 K [55 g SiO_2 (70 x 1 cm), Laufmittel: Pentan/Diethylether (50:1)-Gemisch]. Nacheinander werden 24 mg (6.5 %) Tetrahedran 2, 88 mg (22.5 %) Keten 52 und 208 mg (53.5 %) einer Mischfraktion aus Dienon 5 und Tricyclopentanon 51 isoliert. Durch eine weitere Säulenchromatographie der Mischfraktion bei 250 K [40 g SiO_2, 65 x 1 cm, Laufmittel: Pentan/CH_2Cl_2 (1:1)-Gemisch] erhält man 80 mg (20 %) Dienon 5 und 50 mg (12 %) Tricyclopentanon 51.

tert-Butyl-(1,2,3-tri-tert-butyl-cycloprop-2-enyl-)keten (52)

Farblose Kristalle, Fp = 161-162° C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1.30 (18,s), 1.15 (9,s), 0.94 (9,s)

^{13}C-NMR[$(C_2D_5)_2O$]: 206.15 (0), 129.16, 44.92, 40.77, 39.32, 32.72, 32.03(3H), 31.72(3H), 31.11(3H), 30.60

IR (KBr): C=O 2077 cm^{-1}, C=C 1818 cm^{-1}

MS: 304 (M^+), 247 (100 %), 207, 191, 57

UV (Pentan): 230 (2400)

Hochauflösendes Massenspektrum:

$C_{21}H_{36}O$ (304.52): ber. 304.2763 gef. 304.2760
ber. 305.2793 gef. 305.2787

1,2,4,5-Tetra-tert-butyl-tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-3-on (51)

Farbloser Feststoff

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1.37 (18,s), 1.27 (18,s)

^{13}C-NMR[$(C_2D_5)_2O$]: 188.81 (0), 59.89, 34.31, 32.90 (3H),
(253 K) 30.73 (3H), 30.08, 29.15

IR (KBr): C=O 1755 cm^{-1}

UV (Pentan): 280 (60)

MS: 304 (M^+), 247 (100 %), 191, 57

Hochauflösendes Massenspektrum:

$C_{21}H_{36}O$ (304.52): ber. 304.2761 gef. 304.2756
ber. 305.2789 gef. 305.2779

Untersuchung der Photolysegeschwindigkeit bei 200 K

Im Hinblick auf die präparative Belichtung zur Darstellung von Tricyclopentanon 51 und Keten 52 wurden Ansätze von 150 mg (0.49 mmol) Dienon 5 in 3 ml Pentan/Diethylether (1:1)-Gemisch bei 200 K

a) 12 h b) 30.5 h

lang belichtet (Reaktionsgefäß und Apparatur wie oben). Nach Abziehen der leichtflüchtigen Substanzen wurden die Anteile von 5, 51, 52 und Tetrahedran 2 durch Integration der ^{1}H-NMR-Spektren der Rohprodukte in $CDCl_3$ bestimmt (Summe = 100 %).

a)		b)	
68 %	5	26 %	5
16 %	51	24 %	51
8 %	2	24 %	2
8 %	52	26 %	52

Der Gehalt an Di-tert-butyl-acetylen (15) blieb unberücksichtigt, da es nach Abziehen des Lösungsmittels im Rohprodukt nicht mehr vertreten war.

Lösungsmittelabhängigkeit der Photolyse bei 200 K

Analog zum oben beschriebenen Verfahren wurden Belichtungen in Pentan und Diethylether untersucht. Die Löslichkeit des Dienons 5 in Diethylether ist bei 200 K schlecht, während Pentan mittelmäßige Lösungseigenschaften besitzt. Dementsprechend wurde in Diethylether bei 24-stündiger Belichtung nur geringer Umsatz festgestellt (Dienon 5 war ausgefallen), in Pentan betrug der Umsatz bereits nach 8 h 20 % (10 % 51, 4 % 2 und 6 % 52).

5.5 Mechanismus der Photolyse

Belichtung von 52 in Diethylether bei 183 K

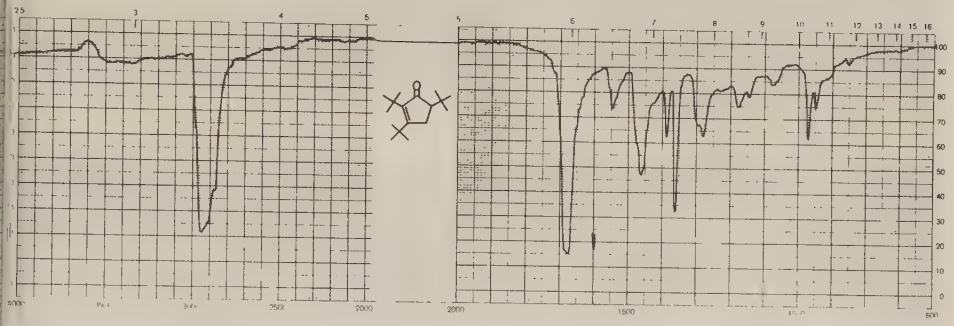
30 mg (0.1 mmol) Cyclopropenylketen 52 werden in 0.75 ml Diethylether-D_{10} in einem abgeschmolzenen 5 mm Quarz-NMR-Rohr 27 h bei 218 K belichtet (Apparatur wie oben). Das Reaktionsergebnis wird ^{1}H-NMR-spektroskopisch festgestellt. Demnach sind etwa 50 % Keten umgesetzt, wobei hauptsächlich Di-tert-butyl-acetylen (15) entsteht (δ = 1.15). Kleine Signale bei δ = 1.43 und 1.31 bzw. 1.37 und 1.27 stammen von Dienon 5 bzw. Tricyclopentanon 51. Diese Zuordnung wird durch das IR-Spektrum (C=O bei 1752 und

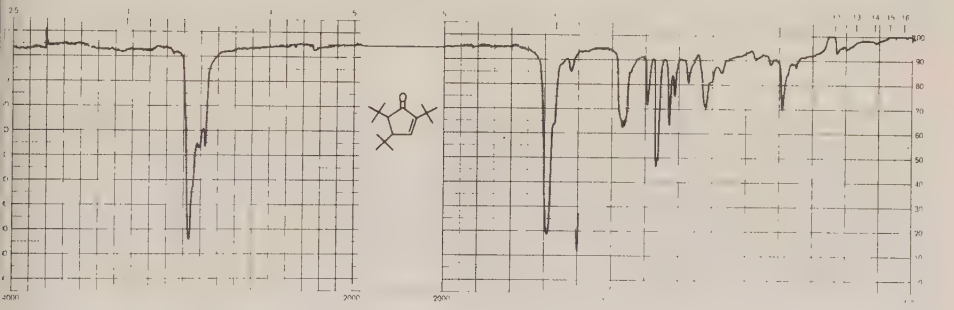
1690 cm^{-1} in CCl_4) und durch eine analytische Hochdrucksäulenchromatographie [25 cm, SiO_2, Laufmittel: Pentan/CH_2Cl_2 (5:1)-Gemisch] bestätigt. Nicht zugeordnet werden können die ^{1}H-NMR-Signale bei δ = 1.20, 1.12 und 1.02. Allerdings ist nicht auszuschließen, daß das Signal bei δ = 1.20 Tetrahedran 2 oder Cyclobutadien 1 zukommt.

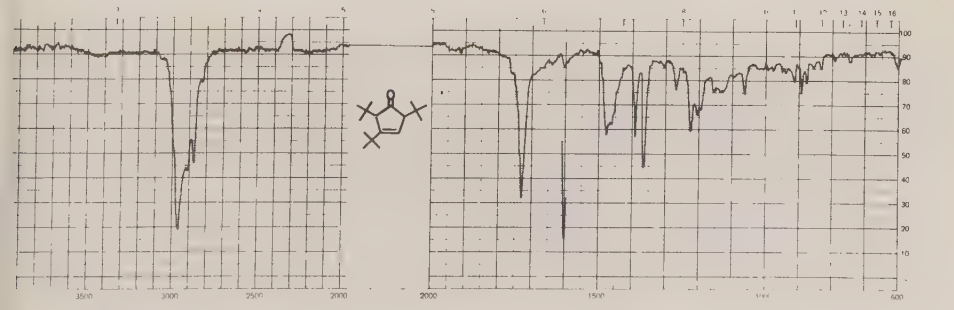
Belichtung von 51 in Diethylether bei 183 K

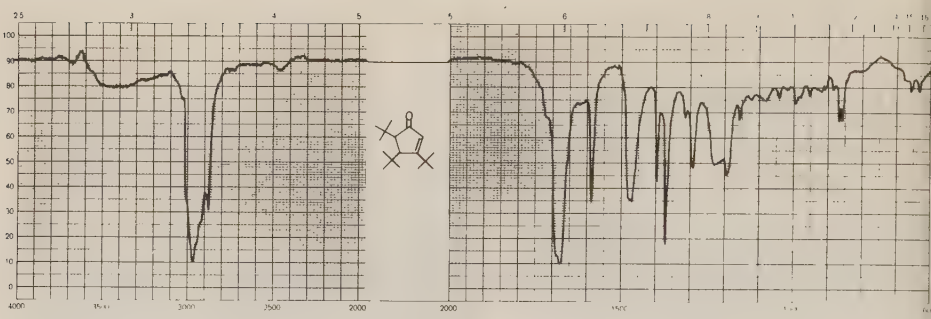
40 mg (0.13 mmol) Tricyclopentanon 51 werden bei 183 K in 0.6 ml Diethylether-D_{10} in einem abgeschmolzenen 5 mm Quarzrohr 16 h belichtet (Apparatur wie oben). Das Reaktionsergebnis wird ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopisch untersucht. Sicher werden Tetrahedran 2, Keten 52 und Acetylen 15 als Hauptprodukte der Reaktion nachgewiesen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum kann anhand eines Signales bei δ = 1.21 auch die Entstehung von Cyclobutadien 1 festgestellt werden. Ungeklärte Signale findet man bei δ = 1.36, 1.34 und 1.31.

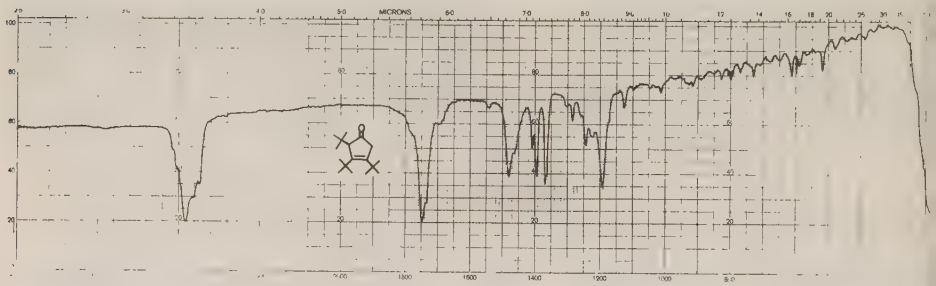
E SPEKTREN

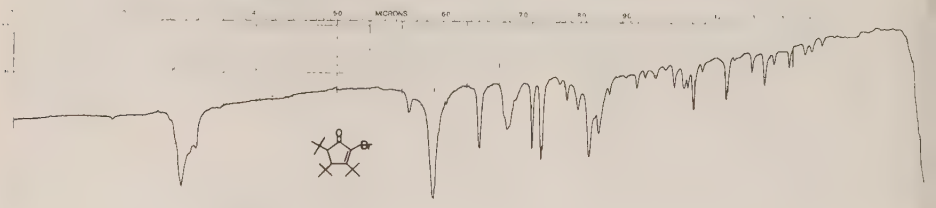


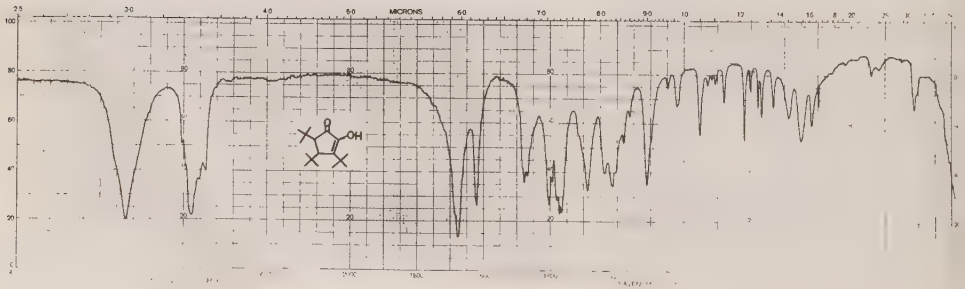


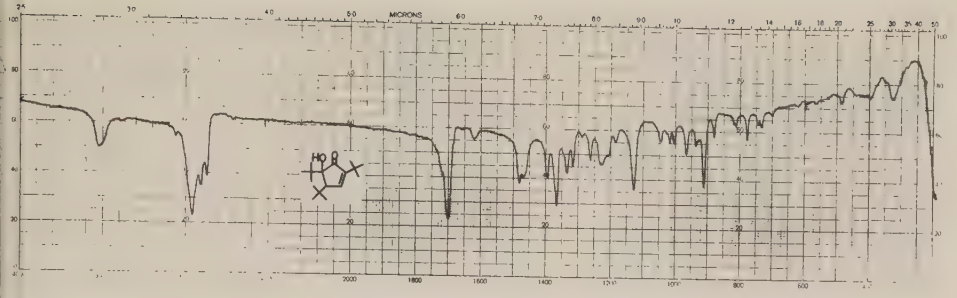


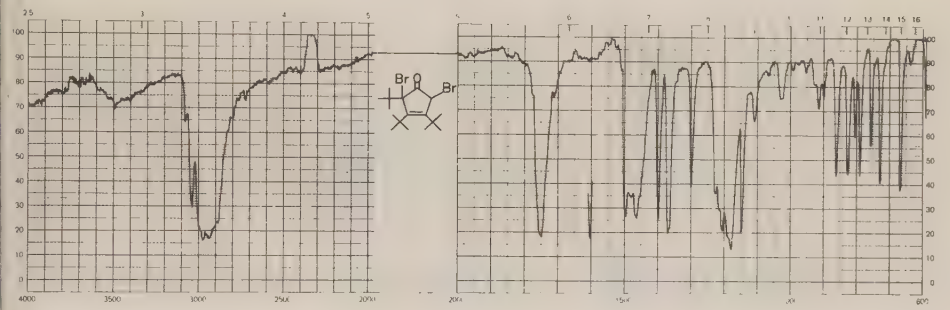


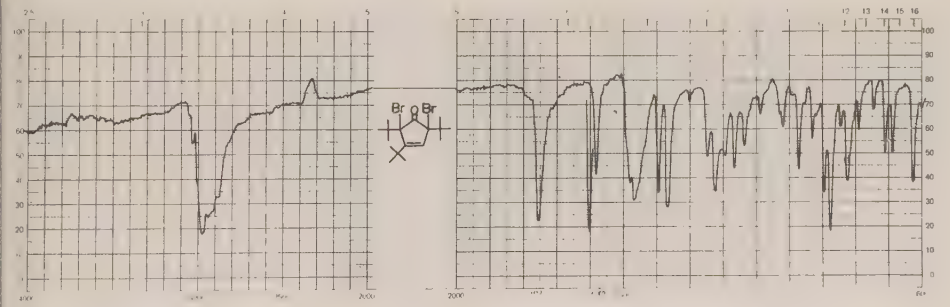

MICRONS

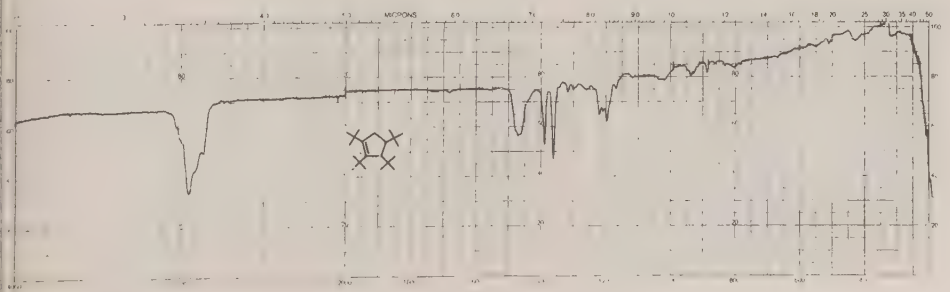

MICRONS
Br

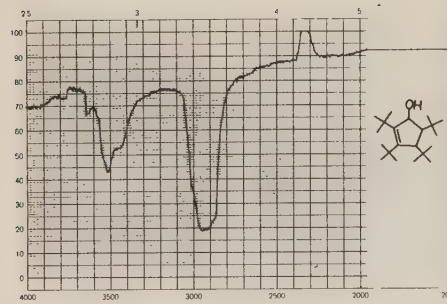

MICRONS
OH

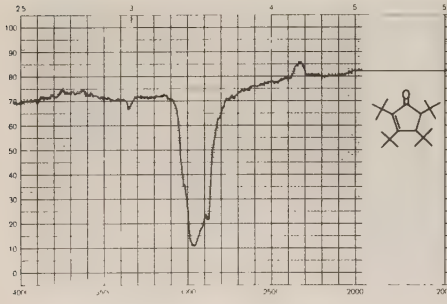

MICRONS

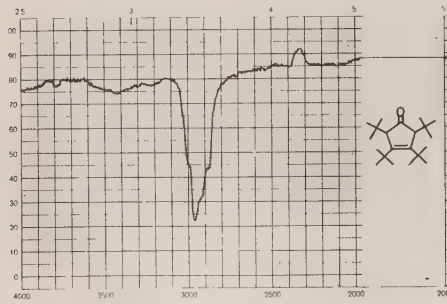


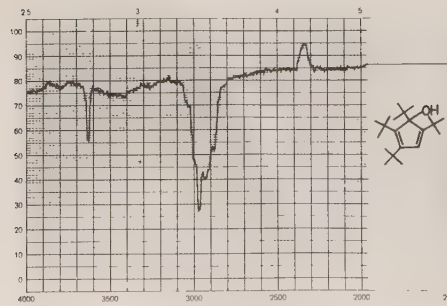


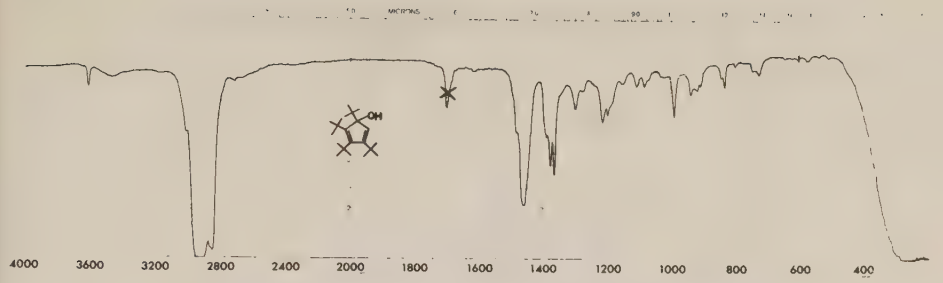

MICRONS

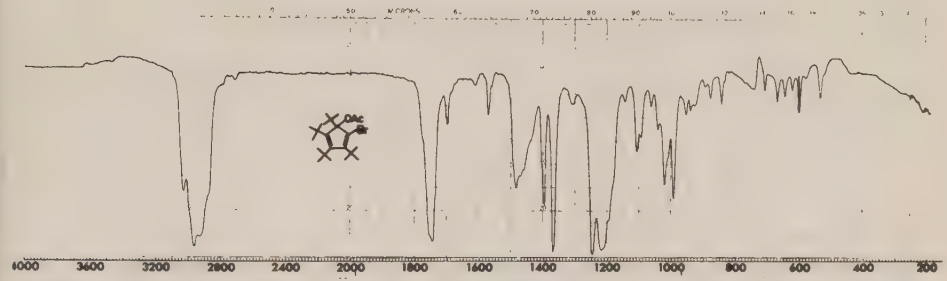

OH

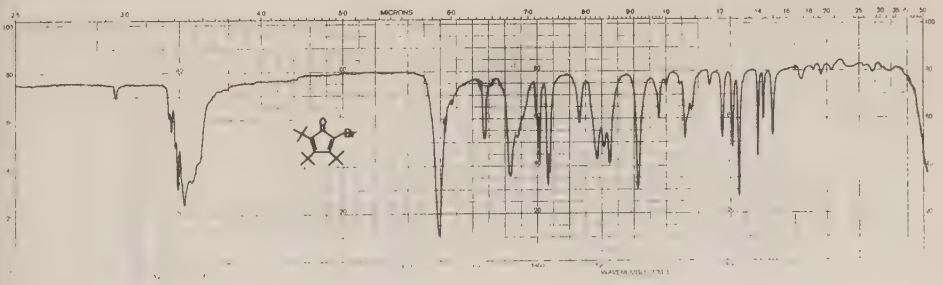

O

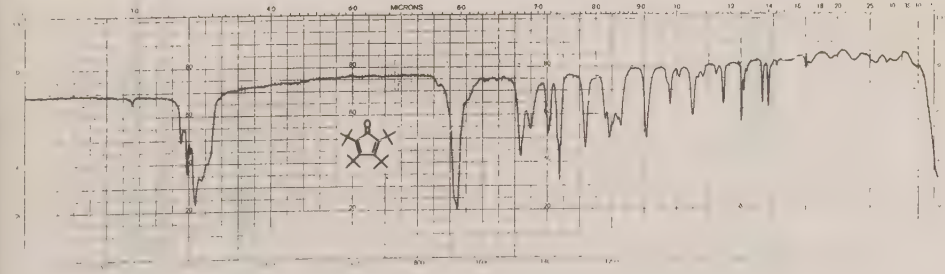

O

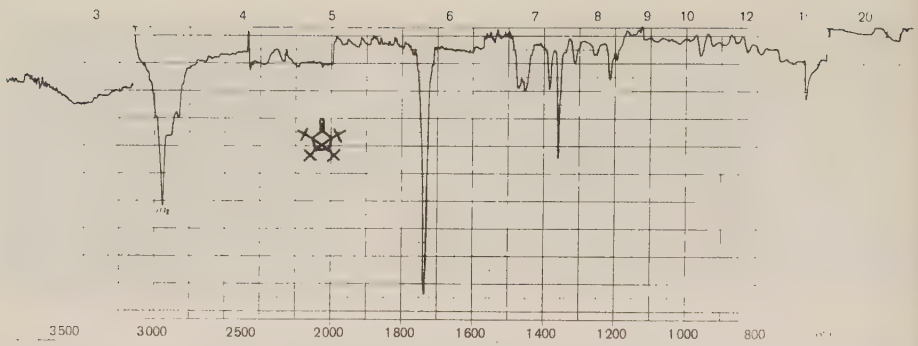

OH

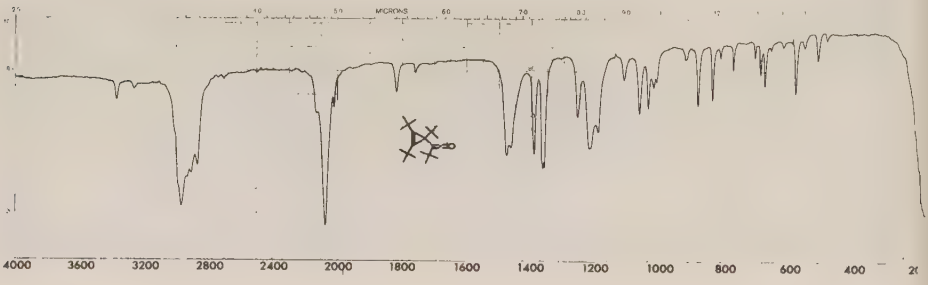

MICRONS
OH
4000 3600 3200 2800 2400 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400

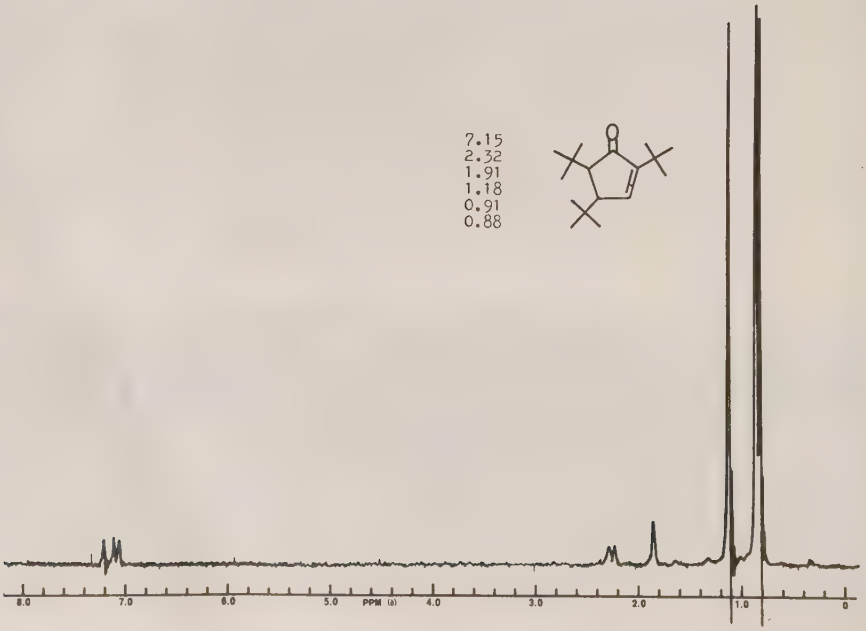

MICRONS
OAc
4000 3600 3200 2800 2400 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 200

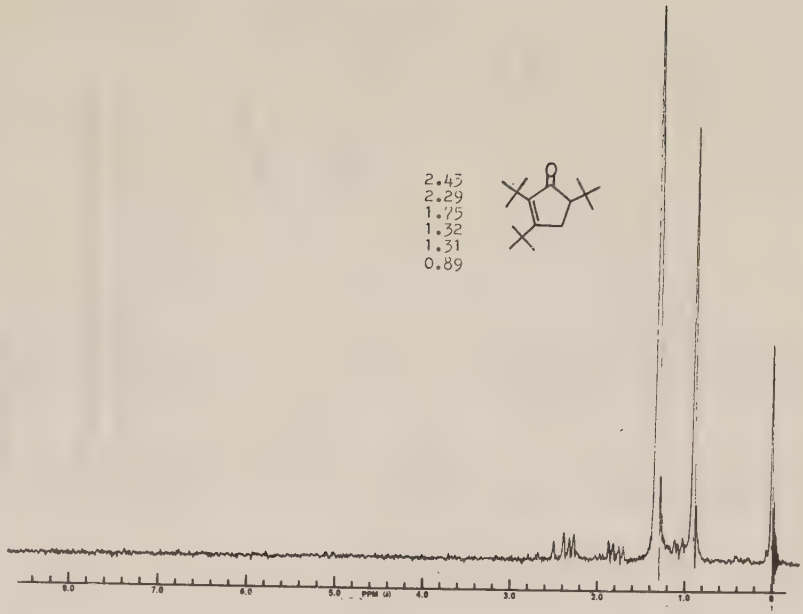

MICRONS
Br

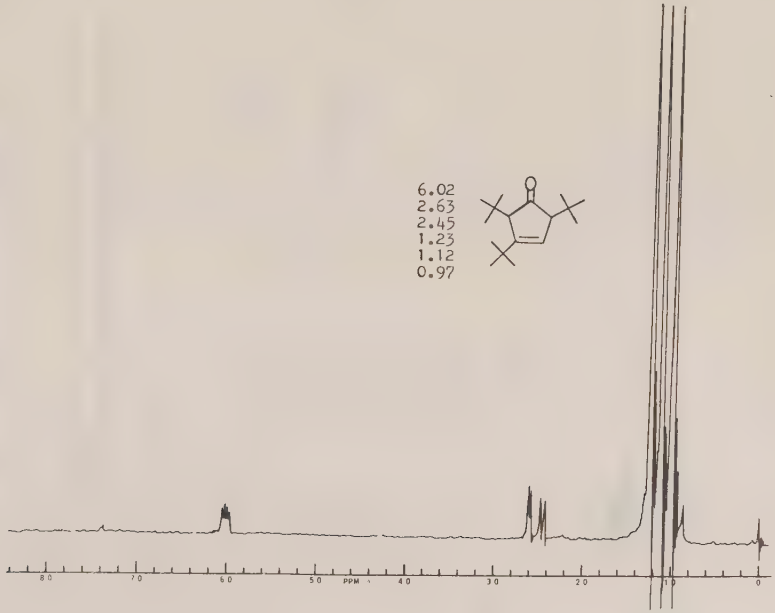

MICRONS

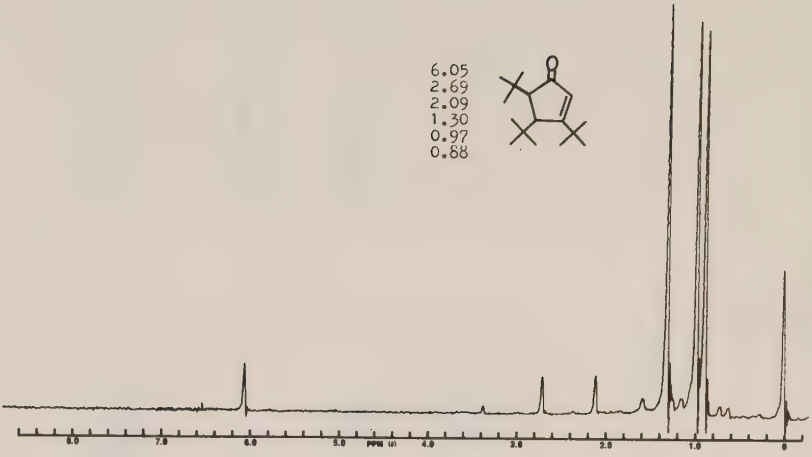

3
4
5
6
7
8
9
10
12
20
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800

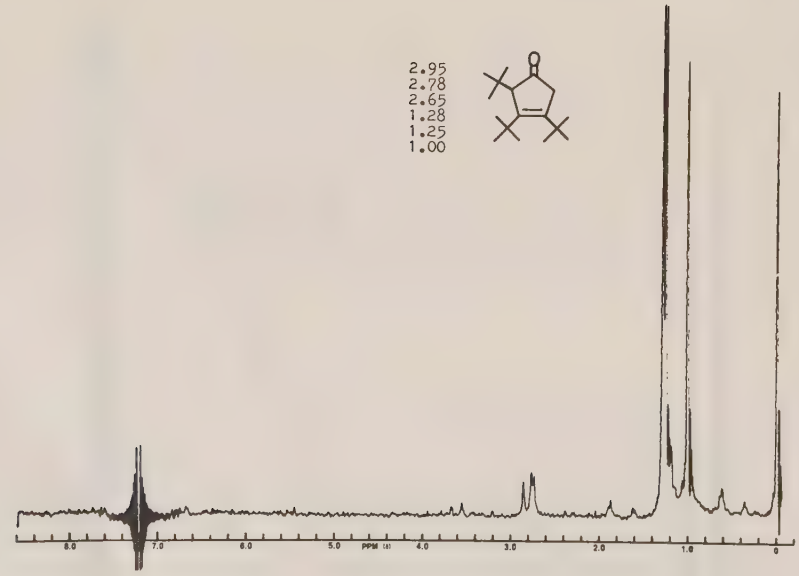

MICRONS
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400

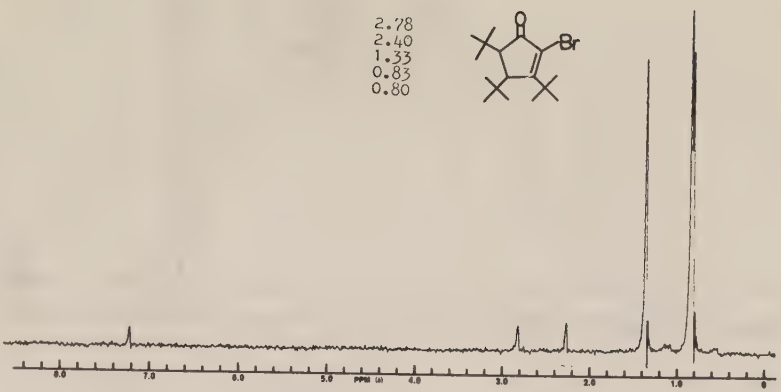

7.15
2.32
1.91
1.18
0.91
0.88
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

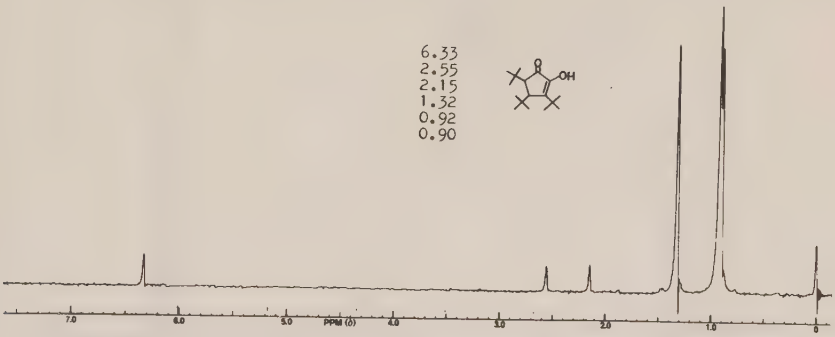

2.43
2.29
1.75
1.32
1.31
0.89
9.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

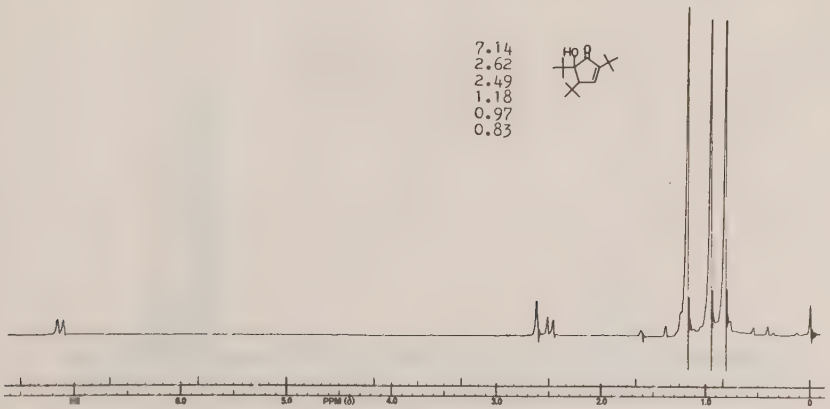

6.02
2.63
2.45
1.23
1.12
0.97
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM
4.0
3.0
2.0
1.0
0

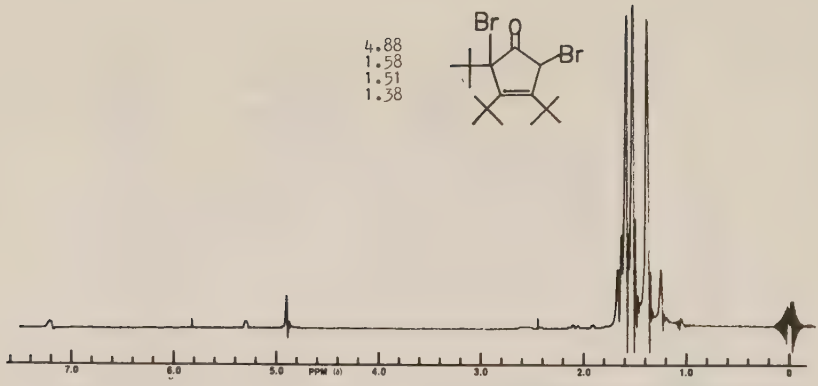

6.05
2.69
2.09
1.30
0.97
0.88

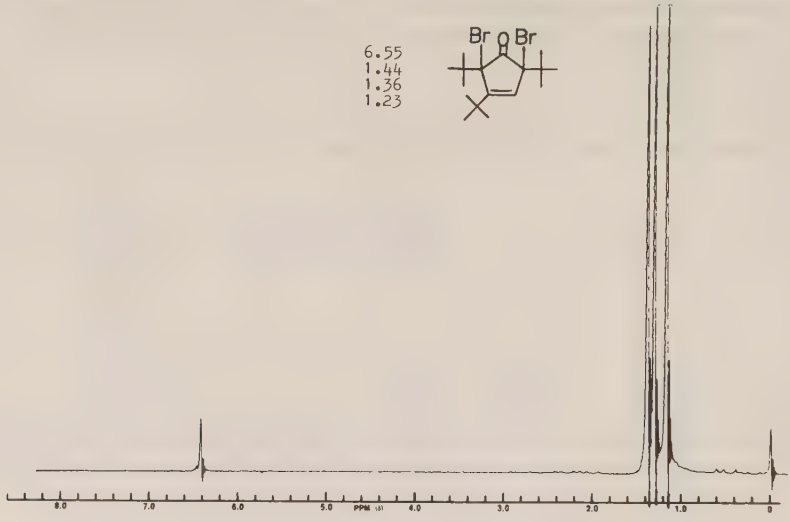

2.95
2.78
2.65
1.28
1.25
1.00

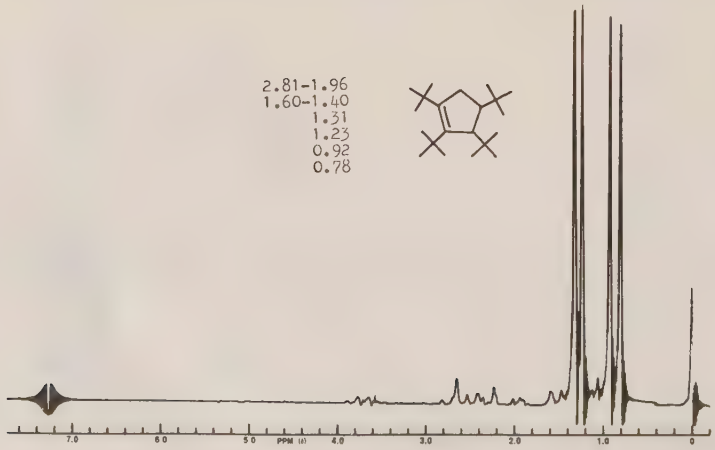

2.78
2.40
1.33
0.83
0.80
Br
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

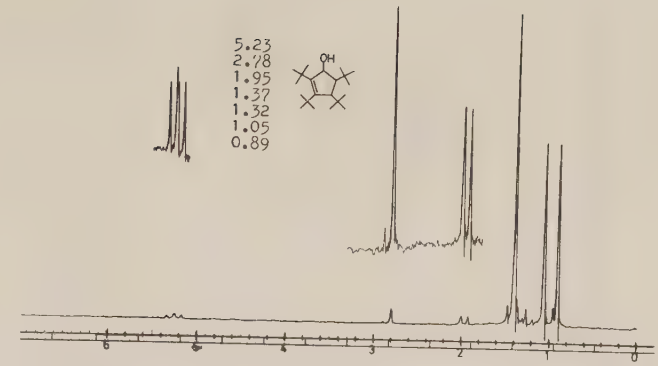

6.33
2.55
2.15
1.32
0.92
0.90
OH
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

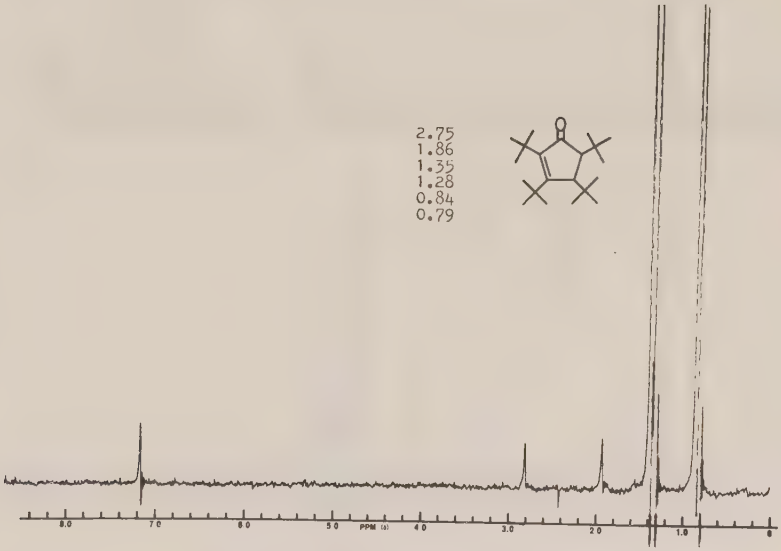

7.14
2.62
2.49
1.18
0.97
0.83
HO
8.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

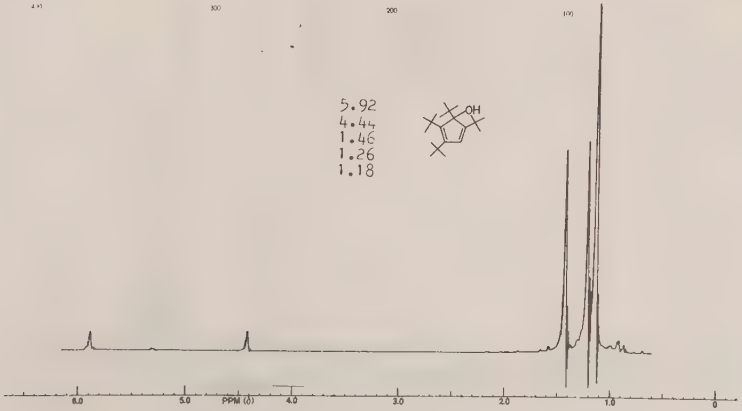

4.88
1.58
1.51
1.38
Br
O
Br
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

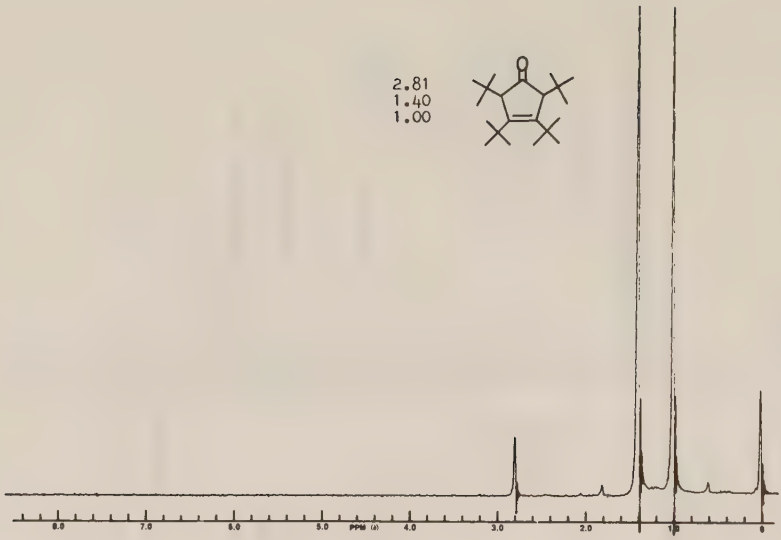

6.55
1.44
1.36
1.23
Br
O
Br
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

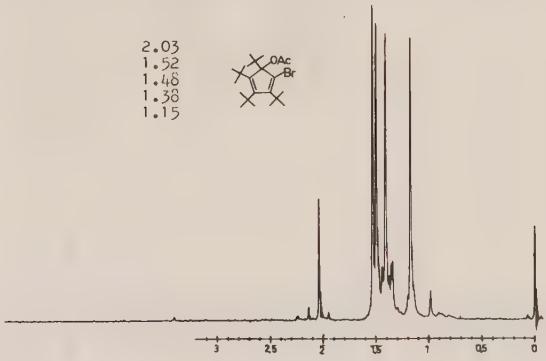

2.81-1.96
1.60-1.40
1.31
1.23
0.92
0.78
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

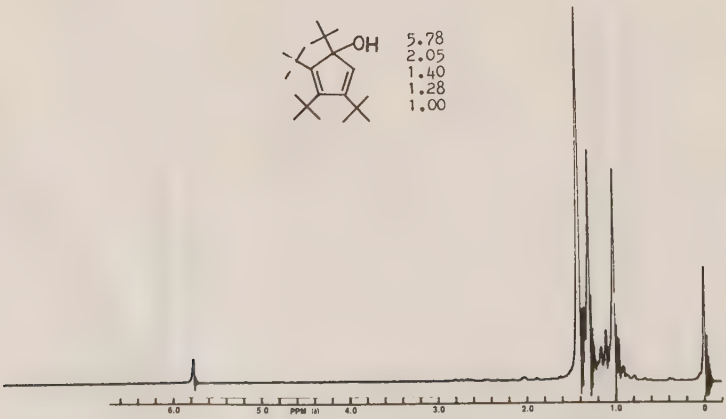

5.23
2.78
1.95
1.37
1.32
1.05
0.89
OH

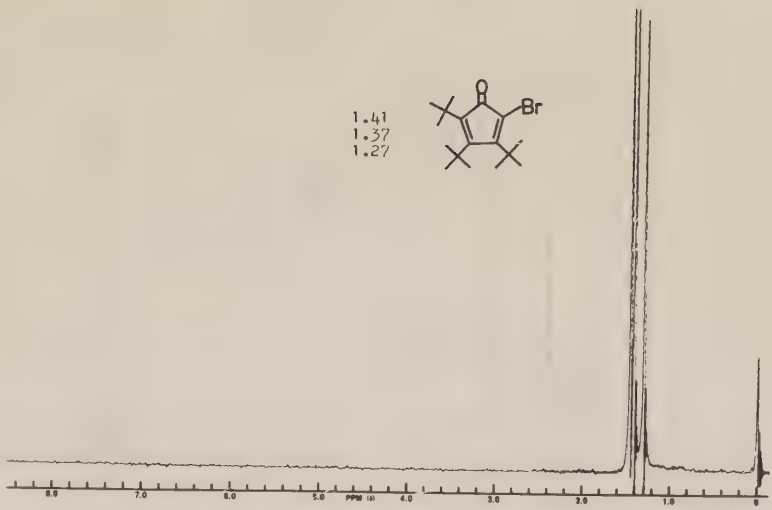

2.75
1.86
1.35
1.28
0.84
0.79
O
PPM (δ)

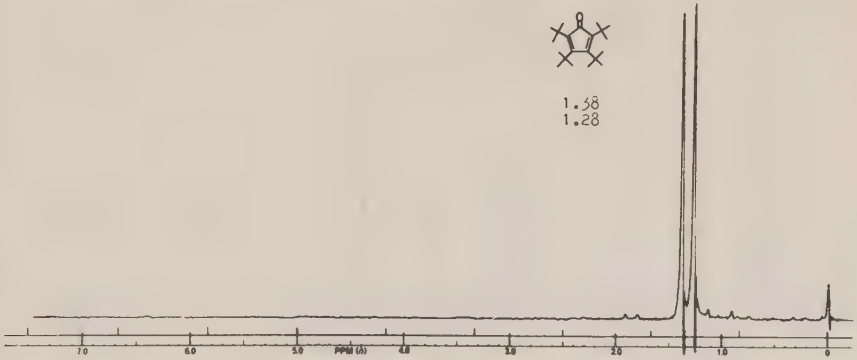

5.92
4.44
1.46
1.26
1.18
OH
PPM (δ)

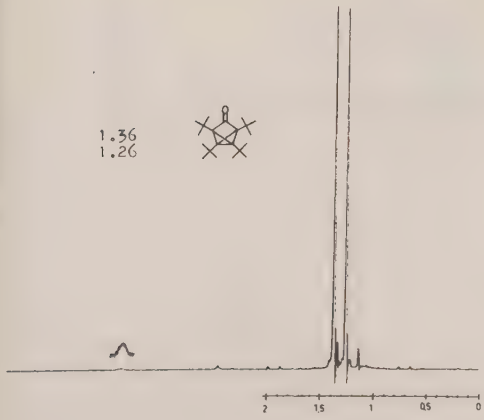

2.81
1.40
1.00
O
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

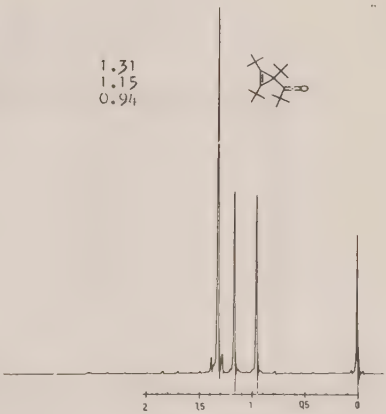

2.03
1.52
1.48
1.38
1.15
OAc
Br
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0

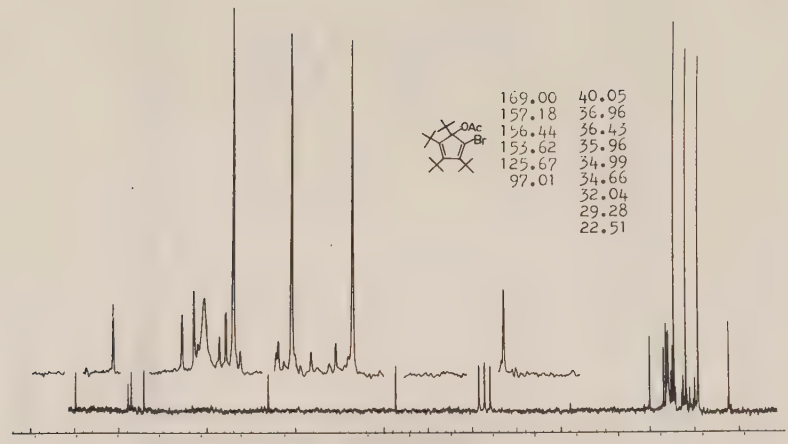

OH
5.78
2.05
1.40
1.28
1.00
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

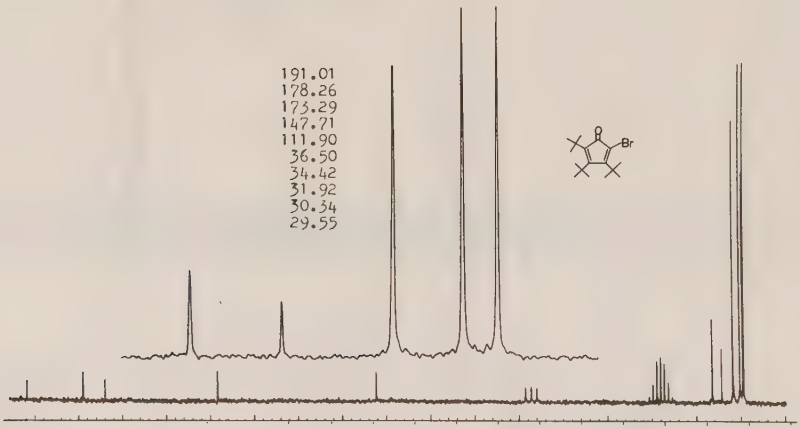

1.41
1.37
1.27
Br

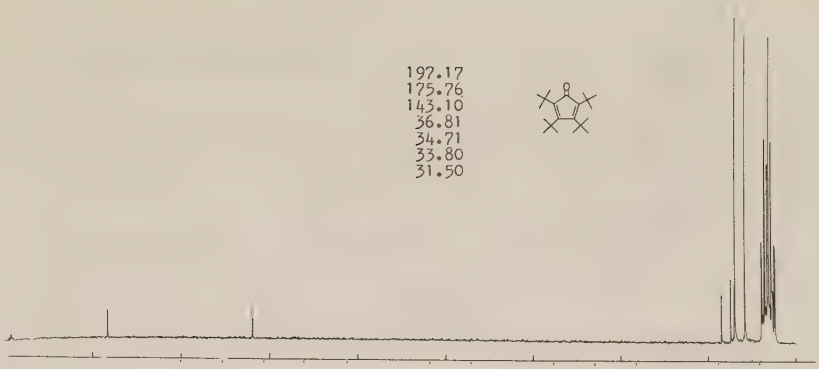

1.38
1.28

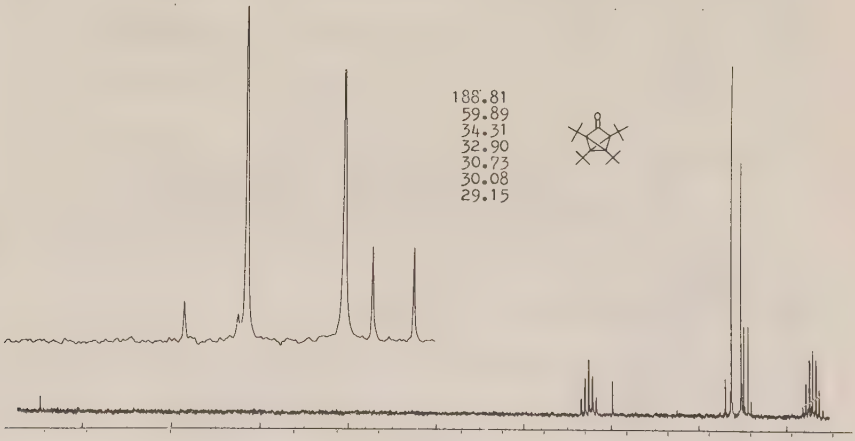

1.36
1.26

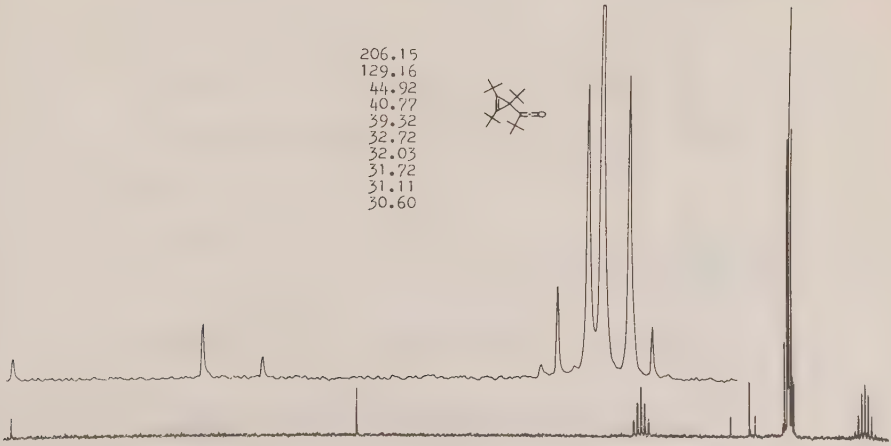

1.31
1.15
0.94

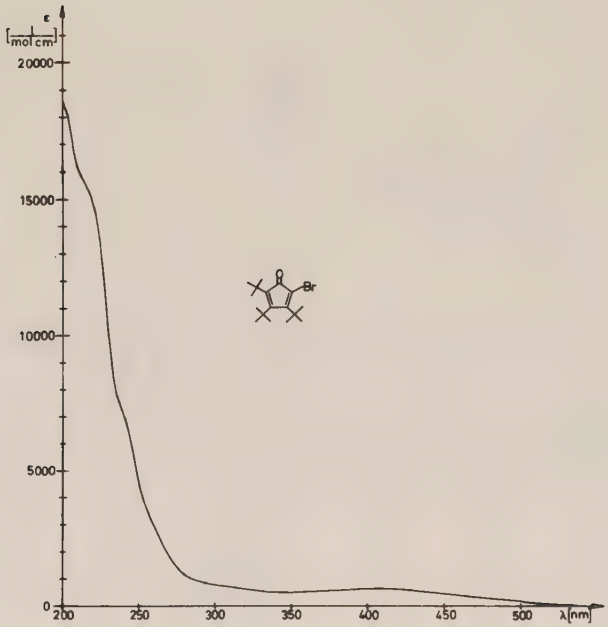

OAc
Br
169.00
157.18
156.44
153.62
125.67
97.01
40.05
36.96
36.43
35.96
34.99
34.66
32.04
29.28
22.51

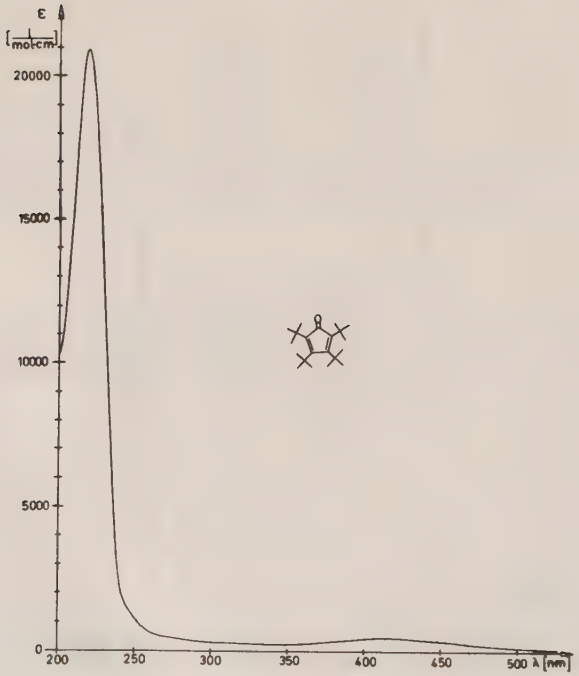

191.01
178.26
173.29
147.71
111.90
36.50
34.42
31.92
30.34
29.55
O
Br


197.17
175.76
143.10
36.81
34.71
33.80
31.50


188.81
59.89
34.31
32.90
30.73
30.08
29.15


206.15
129.16
44.92
40.77
39.32
32.72
32.03
31.72
31.11
30.60


ε
[mol cm]
20000
15000
10000
5000
0
200
250
300
350
400
450
500
λ[nm]
O
Br


ε
[mol·cm]
20000
15000
10000
5000
0
200
250
300
350
400
450
500 λ [nm]
O

F LITERATURVERZEICHNIS

1) PLATON (427 - 347 v. Chr.), Dialog Timaios 30 A (zit. nach F. Susemihl in: Platon, sämtl. Werke III, Schneider-Verlag, Berlin)

2) L. R. MAXWELL, S. B. HENDRICKS und V. M. MOSLEY, J. Chem. Phys. 3, 699 (1935)

3) R. M. BEESLEY und J. F. THORPE, J. Chem. Soc. 1920, 591

4) H. D. LARSON und R. B. WOODWARD, Chem. Ind.(London) 1959, 193

5) S. MASAMUNE und M. KATO, J. Am. Chem. Soc. 87, 4190(1965)

6) S. MASAMUNE und M. KATO, J. Am. Chem. Soc. 88, 610 (1966)

7) E. H. WHITE, G. MAIER, R. GRAEVE, U. ZIRNGIBL und E. W. FRIEND, J. Am. Chem. Soc. 88, 611 (1966)

8 a) R. F. PETERSON, R. T. K. BAKER und R. L. WOLFGANG, Tetrahedron Lett. 1969, 4749

b) A. P. WOLF und P. B. SHEVLIN, J. Am. Chem. Soc. 92, 406 (1970)

c) H. ONA, H. YAMAGUCHI und S. MASAMUNE, J. Am. Chem. Soc. 92, 7495 (1970)

d) L. B. RODEWALD und H. K. LEE, J. Am. Chem. Soc. 95, 623 3084 (1973)

9) G. MAIER, Angew. Chem. 86, 491 (1974)

10) J. F. LIEBMAN und A. GREENBERG, Chem. Rev. 76, 311 (1976)

11) N. C. BAIRD, Tetrahedron 26, 2185 (1970)

12) H. KOLLMAR, Vortrag Marburg 1977

13) J. M. SCHULMAN und T. J. VENANZI, J. Am. Chem. Soc. 96, 4739 (1974)

14) R. J. BUENKER und S. D. PEYERIMHOFF, J. Am. Chem. Soc. 91, 4342 (1969)

15) G. MAIER, H. P. REISENAUER und H. A. FREITAG, Tetrahedron Lett. 1978, 121

16) W. WELTNER, J. Am. Chem. Soc. 75, 4224 (1953)

17) I. J. MILLER, Aust. J. Chem. 24, 2013 (1971)

18) M. C. BÖHM und R. GLEITER, Tetrahedron Lett. 1978, 1179

19) G. KREILING, Dissertation Marburg 1975

20) H. P. REISENAUER, Dissertation Marburg 1977

21) J. D. DILL und P. v. R. SCHLEYER, Privatmitteilung

22) G. MAIER und W. SAUER, Angew. Chem. 87, 675 (1975)

23) E. E. VAN TAMELEN und S. P. PAPPAS, J. Am. Chem. Soc. 84, 3789 (1962)

24) G. MAIER und A. ALZERRECA, Angew. Chem. 85, 1056 (1973)

25) G. MAIER und F. BOSSLET, Tetrahedron Lett. 1972, 1025

26) C. HOOGZAND und W. HÜBEL, Tetrahedron Lett. 1961, 637

27) E. W. GARBISCH und R. F. SPRECHER, J. Am. Chem. Soc. 88, 3433, 3434 (1966)

28 a) I. AIHARA, J. Am. Chem. Soc. 98, 2750 (1976)
b) B. A. HESS, L. J. SCHAAD und C. W. HOLYOKE, Tetrahedron 28, 5299 (1972)

29) L. F. FIESER, Org. Synth. 46, 45 (1966)

30) J. CIABATTONI und E. C. NATHAN, J. Am. Chem. Soc. 91, 4766 (1969)

31) M. S. NEWMAN und A. ARKELL, J. Org. Chem. 24, 385 (1959)

32) St. PFRIEM, Diplomarbeit Marburg 1975

33) H. SCHULZE und W. FLAIG, Liebigs Ann. Chem. 575, 231(1952)

34 a) A. CRITCHLOW, E. HASLAM, R. D. HAWORTH, P. P. TRINKER und N. M. WALCHOR, Tetrahedron 23, 2829 (1967)
b) J. C. SALFELD und E. BAUME, Chem. Ber. 93, 745 (1960)

35) D. J. CRAM und D. R. WILSON, J. Am. Chem. Soc. 85, 1245 (1963)

36) R. C. DE SELMS und W. R. SCHLEIGH, Synthesis 1973, 614

37) F. BOSSLET, Dissertation Marburg 1972

38) G. H. POSNER, Org. React. 19, 1 (1969)

39) T. MATSUURA, A. NISHINAGA und T. ITAHARA, Synthesis 1976, 604

40) P. IVITZKY, Bull. Soc. Chim. Fr. 35, 357 (1924)
vgl. Lit. 125

41) G. F. HENNION und T. F. BANIGAN, J. Am. Chem. Soc. 68, 1202 (1946)

42) W. H. PUTERBAUGH und M. S. NEWMAN, J. Am. Chem. Soc. 81, 1611 (1959)

43) H. O. HOUSE und E. F. KINLOCH, J. Org. Chem. 39, 747(1974)

44) R. S. MACOMBER, J. Org. Chem. 38, 816 (1973)

45) E. NEGISHI und S. BARA, J. Am. Chem. Soc. 97, 7385 (1975)

46) E. J. STARK, Diplomarbeit Karlsruhe 1963

47) O. YU. OKHLOBYSTIN, Russ. Chem. Rev. 36, 17 (1967)

48) T. L. JACOBS und P. PREMPREE, J. Am. Chem. Soc. 89, 6177 (1967)

49) R. STEINMETZ, Fortschr. Chem. Forsch. 7, 445 (1967)

50) R. CRIEGEE, U. ZIRNGIBL, H. FURRER, D. SEEBACH und G. FREUND, Chem. Ber. 97, 2942 (1964)

51) S. L. MUROV, Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker New York 1973

52) M. A. OGLIARUSO, M. G. ROMANELLI und E. J. BECKER, Chem. Rev. 65, 261 (1965)

53) G. H. POSNER, D. J. BRUNELLE und L. SINOWAY, Synthesis 1974, 662

54) D. B. SHARP, L. W. PATTON und S. E. WHITCOMB, J. Am. Chem. Soc. 73, 5600 (1951)

55) D. O. COWAR und H. S. MOSHER, J. Org. Chem. 27, 1 (1962)

56) M. T. REETZ und W. STEPHAN, Angew. Chem. 89, 46 (1977)

57) P. D. BARTLETT und E. B. LEFFERTS, J. Am. Chem. Soc. 77, 2804 (1955)

58 a) K. ZIEGLER und B. SCHNELL, Liebigs Ann. Chem. 445, 266 (1925)

b) C. H. DE PUY und B. W. PONDER, J. Am. Chem. Soc. 81, 4629 (1959)

59) P. B. D. DE LA MARE, Electrophilic Halogenation, Cambridge University Press 1976

60) D. GROSJEAN, G. MOUVIER und J. E. DUBOIS, J. Org. Chem. 41, 3872 (1976)

61) D. R. DALTON und V. P. DUTTA, J. Chem. Soc. B 1971, 85

62) G. J. ABRUSCATO und T. T. TIDWELL, J. Org. Chem. 37, 3151 (1972)

63) C. ROUSSEL, A. LIDÉN, M. CHANON, J. METZGER und I. SAND-STEIN, J. Am. Chem. Soc. 98, 2847 (1976)

64) A. VAN BRUIJSVOORT, L. EILERMANN, H. VAN DER MEER und C. H. STAM, Tetrahedron Lett. 1968, 2527

65 a) M. GORODETZKY und Y. MAZUR, J. Am. Chem. Soc. 90, 6540 (1968)

b) E. S. HUYSER, J. Am. Chem. Soc. 82, 391 (1960)

66 a) P. L. STOTTER und K. A. HILL, J. Org. Chem. 38, 2576 (1973)

b) P. L. STOTTER und K. A. HILL, Tetrahedron Lett. 1972, 4067

67) E. M. KOSOWER, W. J. COLE, G. S. WU, D. E. CARDY und G. MEISTERS, J. Org. Chem. 28, 630 (1963)

68 a) H. G. KUIVILA und O. E. BEUMEL, J. Am. Chem. Soc. 83, 1246 (1961)

b) H. G. KUIVILA, Synthesis 1970, 499

69) T. SATOH, S. SUZUKI, Y. SUZUKI, Y. MIYAJI und Z. IMAI, Tetrahedron Lett. 1969, 4555

70) W. J. GENSLER, F. JOHNSON und A. D. B. SLOAN, J. Am. Chem. Soc. 82, 6074 (1960)

71) S. MASAMUNE, K. E. WILSON und R. T. SEIDNER, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970, 213

72) H. C. BROWN und H. M HESS, J. Org. Chem. 34, 2206 (1969)

73) J. S. PIZEY, Synthetic Reagents Vol I J. Wiley New York (1974)

74) D. H. WILLIAMS und J. FLEMING, G. Thieme-Verlag Stuttgart 1971

75) E. C. ASHBY, J. P. SEVENAIR und F. R. DOBBS, J. Org. Chem. 36, 197 (1971).

76) G. H. POSNER, Org. React. 22, 253 (1975)

77) R. C. FAHEY in Topics in Stereochemistry 3, 237 (1968)

78) J. HINE, Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry, J. Wiley New York (1975)

79) H. FÖRSTER und F. VÖGTLE, Angew. Chem. 89, 443 (1977)

80 a) W. DILTHEY und F. QUINT, J. Prakt. Chem. 128, 139(1930)
b) W. DILTHEY, S. HENKELS und M. LEONHARD, J. Prakt. Chem. 151, 97 (1938)

81) K. ALDER und F. H. FLOCK, Chem. Ber. 89, 1732 (1956)
Die IR-Daten für die isomeren Cyclopentenone sind jedoch vertauscht.
Vgl. R. N. JONES und C. SANDORFY in Technique in Organic Chemistry IX, 485, Interscience, New York 1956

82) M. J. LOOTS, L. R. WEINGARTEN und R. H. LEVIN, J. Am. Chem. Soc. 98, 4571 (1976)

83) F. W. WEHRLI und T. WIRTHLIN, Interpretation of ^{13}C-NMR-Spectra, Heyden London (1976)

84 a) E. BREITMAIER und W. VOELTER, ^{13}C-NMR-Spectroscopy, Verlag Chemie Weinheim 1974

b) E. BREITMAIER und G. BAUER, ^{13}C-NMR-Spektroskopie, G. Thieme-Verlag Stuttgart 1977

c) S. FLISZAR, A. GOURSOT und H. DUGAS, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4358 (1974)

85) G. H. OLAH, P. SCHILLING, P. W. WESTERMAN und H. C. LIN, J. Am. Chem. Soc. 96, 3581 (1974)

86 a) W. L. COLLIER und R. S. MACOMBER, J. Org. Chem. 38, 1367 (1973)

b) K. YATES und R. S. MCDONALD, J. Org. Chem. 38, 2465 (1973)

87) G. HEUBLEIN und P. UMBREIT, Tetrahedron 24, 4733 (1968)

88) M. J. S. DEWAR und R. C. FAHEY, Angew. Chem. 76, 320 (1964)

89) F. BADEA, T. CONSTANTINESCU, A. JUVARA und C. D. NENITZESCU, Liebigs Ann. Chem. 706, 20 (1967)

90) C. MÜLLER, A. SCHWEIG und H. VERMEER, J. Am. Chem. Soc. 97, 982 (1975)

91) G. KÖBRICH und I. STÖBER, Chem. Ber. 103, 2744 (1970)

92) J. F. NORMANT, Synthesis 1972, 63

93) G. M. WHITESIDES, W. F. FISCHER, J. SAN FILIPPO, R. W. BASHE und H. O. HOUSE, J. Am. Chem. Soc. 91, 4871 (1969)

94) A. T. WORM und J. H. BREWSTER, J. Org. Chem. 35, 1715(1970)

95) G. H. POSNER, C. E. WHITTEN und J. J. STERLING, J. Am. Chem. Soc. 95, 7788 (1973)

96) B. KAUFFMANN und L. A. TETER, Inorg. Synth. 7, 9 (1963)

97) H. W. MANDEVILLE und G. M. WHITESIDES, J. Org. Chem. 39, 400 (1974)

98) C. REICHARDT, Lösungsmitteleffekte in der organischen Chemie, Verlag Chemie 1969

99) G. ILLUMINATI in Technique of Chemistry VIII/II, Solutions and Solubilities, J. Wiley New York 1976

100) V. S. PETROSYAN und O. A. REUTOV, J. Organometal. Chem. 52, 307 (1973)

101) M. SCHLOSSER, Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, Springer-Verlag Berlin 1973

102) U. SCHÖLLKOPF in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) XIII/1, 3, 87, Thieme-Verlag Stuttgart 1970

103) H. F. EBEL, Tetrahedron 21, 699 (1965)

104 a) E. A. KOVRIZHNYKH und A. I. SHATENSTEIN, Russ. Chem. Rev. 38, 840 (1969)

b) O. YU. OKHLOBYSTIN, Russ. Chem. Rev. 36, 17 (1967)

105) V. GUTMANN, Coord. Chem. Rev. 18, 225 (1976)

106) H. GILMAN und G. L. SCHWEBKE, J. Organometal. Chem. 4, 483 (1965)

107) H. O. HOUSE, Acc. Chem. Res. 9, 59 (1976)

108) A. K. YOUSSEF und M. A. OGLIARUSO, J. Org. Chem. 37, 2601 (1972)

109) B. J. WAKEFIELD, The Chemistry of Organolithium Compounds, Pergamon Press New York 1974

110) R. A. ELLISON, R. GRIFFIN und F. N. KOTSONIS, J. Organometal. Chem. 36, 209 (1972)

111) H. HARTAN, Dissertation Marburg 1976

112) G. MAIER, U. SCHÄFER, W. SAUER, H. HARTAN, R. MATUSCH und J. F. M. OTH, Tetrahedron Lett. 1978, 1837

113) U. SCHÄFER, Dissertation Marburg 1978

114) S. MASAMUNE, Privatmitteilung

115) L. J. BELLAMY, Advances in infrared group frequencies, Methuen & Co 1969

116) P. HEINRICH in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) IV/5b, 879, G. Thieme-Verlag Stuttgart 1975

117) T. G. BACK, D. H. B. BARTON, M. R. BRITTEN-KELLY und F. S. GUZIEC, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1976, 2079

118) W. v. E. DOERING, M. POMERANTZ, Tetrahedron Lett. 1964, 961

119 a) M. CHRISTL, Chem. Ber. 108, 2781 (1975)
b) M. CHRISTL, J. J. LÜDDEKE, A. NAGYREVI-NEPPEL und G. FREITAG, Chem. Ber. 110, 3745 (1977)

120) J. B. STOTHERS, Carbon-13-NMR Spectroscopy, Academic Press New York 1972

121) E. W. DELLA, P. T. HINE und H. K. PATNEY, J. Org. Chem. 42, 2940 (1977)

122) Th. J. KATZ und N. ACTON, J. Am. Chem. Soc. 95, 2738 (1973)

123) L. D. IROFF und K. MISLOW, J. Am. Chem. Soc. 100, 2121 (1978)

124) Geplant in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. H. IRNGARTINGER, Heidelberg

125) K. MALSCH, Diplomarbeit Marburg 1978

126) K. MISLOW, Privatmitteilung

127) H. D. BECKHAUS, G. HELLMANN und Ch. RÜCHARDT, Chem. Ber. 111, 72 (1978)

128) S. W. BENSON, Thermochemical Kinetics, S. 172 ff, J. Wiley New York 1976

129) W. THIEL, Privatmitteilung

130) G. QUINKERT, B. BRONSTERT und K. R. SCHMIEDER, Angew. Chem. 84, 638 (1972)

131) J. D. COYLE, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1972, 683 und dort zitierte Literatur

132) J. G. CALVERT und J. N. PITTS, Photochemistry, J. Wiley New York 1967

133) W. P. STOHRER und R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc. 94, 1661 (1972)

134) S. MASAMUNE, N. NAKAMURA, M. SUDA und H. ONA, J. Am. Chem. Soc. 95, 8481 (1973)

Diese Arbeit wurde in der Zeit von September 1975 bis April 1978 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. G. MAIER, für die Stellung des Themas und die Förderung des Projektes durch zahlreiche Diskussionen und Hinweise.

Frau U. STANIOR danke ich sehr herzlich für die experimentelle Hilfe.

In der Zeit von April 1975 bis September 1976 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft, danach als wissenschaftlicher Angestellter im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität tätig.

Lebenslauf

Am 23.09.1947 wurde ich, Stephan Pfriem, als erstes Kind des Elektroingenieurs Josef Pfriem und seiner Frau Annemarie, geb. Waldheim, in Ilmenau geboren. Ich besuchte die Grundschule in Weimar und Karlsruhe (September 1954 bis April 1958) und wechselte dann auf das Helmholtz-Gymnasium in Karlsruhe, wo ich im Oktober 1966 die Reifeprüfung ablegte. In der Zeit von Januar 1967 bis Dezember 1968 absolvierte ich eine zweijährige Dienstzeit bei der Bundeswehr. Nach halbjährigem Studienaufenthalt in Frankreich begann ich im Oktober 1969 das Studium der Chemie an der Technischen Universität Karlsruhe und bestand im September 1971 das Vordiplom. Das Chemiestudium setzte ich an der Universität Marburg fort und erhielt im Juli 1975 das Diplom (Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Maier).

Teile dieser Arbeit sind veröffentlicht:

1) G. MAIER und ST. PFRIEM, Angew. Chem. 90 (7), (1978)

2) G. MAIER, ST. PFRIEM, U. SCHÄFER und R. MATUSCH, Angew. Chem. 90 (7), (1978)